



**Edson Rafael
Rodrigues Clemente**

**Estudo das Propriedades Dielétricas do CCTO
Dopado com Manganês**



**Edson Rafael
Rodrigues Clemente**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física e do Doutor Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, António Frias Clemente e Maria Rosa Vaz Rodrigues Clemente. Por tudo o que fizeram por mim.

o júri

presidente

Prof^a. Dr^a. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

orientador

Prof^a. Dr^a. Florinda Mendes da Costa
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

arguente

Prof. Dr. Henrique Leonel Gomes
Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve.

Agradecimentos

Queria agradecer de uma forma especial à minha orientadora Dr^a Florinda Mendes da Costa e ao meu co-orientador Dr. Manuel Almeida Valente por todo o apoio, disponibilidade, paciência e acima de tudo orientação durante a realização deste trabalho. A exigência e atenção que os caracteriza foi preponderante. Estou-lhes profundamente gratos.

Agradeço também, ao Dr. Filipe Amaral por toda a ajuda e orientação na realização experimental de várias etapas deste trabalho, assim como na discussão dos resultados obtidos. A sua ajuda foi fundamental.

Ao Dr. António José Fernandes por todo o conhecimento, apoio, simpatia e disponibilidade prestada no âmbito deste trabalho.

Ao aluno de doutoramento Ricardo Carvalho pelo companheirismo, amizade, e ajuda na elaboração, tanto experimental como na escrita da tese.

Ao aluno de doutoramento Nuno Ferreira pelo companheirismo e ajuda na preparação de amostras.

Ao Prof. Dr. Luís Cadillon pela disponibilidade na realização das medidas às microondas, pela paciência e atenção nas várias dúvidas por mim apresentadas. Ao Dr. Manuel Graça pela ajuda na realização das medidas eléctricas e dieléctricas. Ao Cláudio Nico, à Rosa Soares, ao Mário Ribeiro e ao Luís Silva pela ajuda na realização de várias tarefas.

À minha família por todo o amor e apoio.

À minha namorada que sempre me apoiou e ajudou durante a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos, exactamente por serem meus amigos.

Muito Obrigado.

palavras-chave

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$, Fusão de Zona com Laser, constante dielétrica, perdas dielétricas, medidas eléctricas.

resumo

O presente trabalho teve como objectivo estudar as propriedades eléctricas e dielétricas de cerâmicos e fibras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$ (CCTMnO). Sintetizaram-se pastilhas a partir de pós preparados pelo método de reacção de estado sólido e Pechini modificado, e cresceram-se fibras pela técnica de fusão de zona com laser a partir de pó preparado pelo método de reacção de estado sólido.

Os materiais desenvolvidos foram objecto de caracterização microestrutural e física recorrendo às técnicas de difracção de raios-X (DRX) e microscopia electrónica de varrimento (SEM). Os resultados evidenciam uma diminuição do número de fases com a diminuição da velocidade de crescimento para ambos os compostos estudados. No caso do CCTMnO as medidas de EDS permitiram concluir que o Mn se encontra presente na matriz das fibras.

As medidas de condutividade dc, ac, e espectroscopia de impedâncias foram efectuadas numa gama de temperaturas de 100 a 360 K. Os resultados obtidos evidenciam um aumento significativo do valor da constante dielétrica com a diminuição da velocidade de crescimento nas fibras de CCTO, observando-se o inverso nas fibras de CCTMnO. As fibras de CCTO apresentam valores da constante dielétrica duas ordens de grandeza superiores aos das pastilhas preparadas pelo mesmo método, no entanto as perdas dielétricas também aumentam. A fibra de CCTO crescida a menor velocidade apresenta valores de constante dielétrica de aproximadamente $3,3 \times 10^4$ e perdas dielétricas de 0,58 à frequência de 10^5 Hz, à temperatura ambiente. A substituição parcial de Ti por Mn fez diminuir substancialmente a constante dielétrica e as perdas associadas. A fibra de CCTMnO crescida a menor velocidade apresenta valores de constante dielétrica aproximadamente de 100 e perdas dielétricas de 0,01 na região dos MHz, à temperatura ambiente, evidenciando também, um comportamento óhmico.

keywords

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$, Laser Floating Zone, dielectric constant, dielectric losses, electrical measurements.

abstract

This work aimed to study the electrical and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$ (CCTMnO) ceramics and fibres. The ceramics were synthesized from powders prepared by solid-state reaction and Pechini modified methods. The fibres were grown by laser floating zone technique from powder prepared by the solid-state reaction method.

The microstructural and phasic characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) technique and X-ray diffraction (XRD) analysis. For both compounds the results show that the number of phases decreases reducing the pulling rate. In the case of CCTMnO fibres, EDS analysis confirm the presence of Mn inside the matrix.

The dc and ac conductivity and impedance spectroscopy were evaluated in the temperature range of 100 to 360 K. It should be mentioned that for CCTO fibres, the dielectric constant value enhance with the decreasing of growth rate, occurring the reverse for CCTMnO fibres. CCTO fibres dielectric constant values are two orders higher than those obtained for ceramics prepared by the same method, albeit having increased the dielectric losses. The fibre grown at the lowest rate has a dielectric constant value of $3,3 \times 10^4$ and dielectric losses of 0,58 at a frequency of 10^5 Hz, and at room temperature. The partial replacement of Ti by Mn substantially reduce the dielectric constant and the dielectric losses. Relevance should be given to the CCTMnO fibre grown at a lower pulling rate presenting a dielectric constant valour of about 100 and dielectric loss of 0.01 at MHz and at room temperature, exhibiting also an ohmic behaviour.

Índice

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objectivos e Metodologia	1
Capítulo 2 - Estado da Arte.....	3
2.1. Revisão Bibliográfica.....	3
2.2. Efeitos do processamento.....	7
2.3. Modelos de relaxação.....	9
2.3.1. Modelo de Debye	9
2.3.2. Modelo de Cole-Cole	10
Capítulo 3 - Componente experimental	11
3.1. Processos de sintetização dos materiais	11
3.1.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	11
3.1.2. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$	12
3.2. Preparação das amostras	12
3.2.1. Prensagem e Sinterização das Pastilhas	12
3.2.2. Fusão de zona com laser	13
3.3. Técnicas de caracterização microestrutural	16
3.3.1. Difracção de Raios-X - DRX	16
3.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM.....	17
3.4. Técnicas de caracterização eléctrica e dieléctrica	17
3.4.1 Condutividade dc	18
3.4.2. Condutividade ac.....	18
3.4.3. Espectroscopia de Impedâncias.....	19
3.4.3.1. Determinação das propriedades dieléctricas	20
Capítulo 4 – CCTO	21
4.1. Amostras em estudo	21
4.2. Difracção de raios-X	22
4.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	23
4.4. Medidas eléctricas e dieléctricas	25
4.4.1. Medidas eléctricas e dieléctricas à temperatura ambiente	25
4.4.2. Medidas eléctricas e dieléctricas a temperatura variável	29
Capitulo 5 - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$	33

5.1 Amostras em estudo	33
5.2. Difrakção de raios –X.....	34
5.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	35
5.4. Medidas eléctricas e dieléctricas à temperatura ambiente	38
5.5. Medidas eléctricas e dieléctricas a temperatura variável	41
Capítulo 6 – Discussão e conclusão	45
6.1 Comparação e discussão dos resultados.....	45
6.2 Conclusão.....	48
6.3 Trabalho futuro.....	50
Referências Bibliográficas	51

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Motivação

O enorme desenvolvimento electrónico, ditado particularmente pela crescente necessidade de miniaturização dos dispositivos micro e nanoelectrónicos, e simultaneamente o aumento do desempenho dos mesmos, obriga a um incremento do estudo de materiais com características dieléctricas. Desta forma, a redução do tamanho dos componentes capacitivos para memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM- *Dynamic Random Access Memory*) e dispositivos de microondas (usados por exemplo em telemóveis) é fundamental.

Esta necessidade tem obrigado ao desenvolvimento de materiais com constante dieléctrica elevada (ϵ'), e valores de perdas dieléctricas reduzidas ($\tan(\delta)$) numa vasta gama de frequências e temperaturas. Contudo, esta tarefa é complexa dado que nem sempre é possível satisfazer ambos os preceitos simultaneamente.

É nessa perspectiva que o óxido de titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) usualmente denominado por CCTO se enquadra, uma vez que apresenta valores elevados de constante dieléctrica. Contudo, apresenta uma perda dieléctrica elevada, o que tem limitado a sua utilização em dispositivos electrónicos.

Muitos estudos têm sido realizados em materiais baseados no CCTO, com o objectivo de compreender o seu comportamento dieléctrico, tendo em vista melhorar as características deste material, nomeadamente reduzir as perdas dieléctricas. Foi neste enquadramento que este trabalho foi elaborado.

1.2. Objectivos e Metodologia

O CCTO apresenta uma elevada constante dieléctrica (podendo atingir valores na ordem dos 10^5 para frequências de 1 KHz e 10^2 para 1 MHz) não apresentando transições estruturais de fase, o que lhe confere uma grande estabilidade numa vasta gama de temperaturas, permitindo assim uma miniaturização e um melhor desempenho dos dispositivos. Contudo, este material apresenta, como desvantagem as elevadas perdas dieléctricas (0,1 a 1 MHz à temperatura ambiente), assim como valores relativamente baixos de constante dieléctrica a frequências elevadas (GHz), que poderão limitar a comercialização deste material (Subramanian 2000).

Com o objectivo de minimizar as perdas dieléctricas têm sido realizados vários estudos nos últimos anos, tendo-se concluído que a substituição parcial do titânio (Ti) por manganês (Mn), formando um composto com fórmula empírica dada por $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$ (CCTMnO), poderia minimizar essa limitação deste material (Makcharoen 2009).

Neste sentido, no presente trabalho foram preparadas amostras cerâmicas de CCTO e CCTMnO, provenientes de pós preparados pelo método convencional de reacção de estado sólido e pelo método Pechini modificado. Seguidamente, foram crescidas fibras pela técnica de fusão de zona com laser (LFZ) a várias velocidades de crescimento, com o intuito de estudar o efeito das condições de crescimento nas propriedades dieléctricas destes materiais, para as amostras sintetizadas pelo método de estado sólido.

Após o desenvolvimento dos materiais, procedeu-se à sua caracterização microestrutural, eléctrica e dieléctrica. A caracterização estrutural e microestrutural realizou-se utilizando as técnicas de difracção de raios X (DRX) e microscopia electrónica de varrimento (SEM), respectivamente. Efectuaram-se medidas da condutividade dc, ac e espectroscopia de impedâncias, à temperatura ambiente e num intervalo de temperatura compreendido entre 100 K e 360 K. Ambas as medidas foram realizadas na região das radiofrequências (40 Hz a 110 MHz). Efectuou-se ainda a medição da permissividade complexa na região das microondas (2.7 GHz).

Capítulo 2 - Estado da Arte

2.1. Revisão Bibliográfica

No sentido de obter materiais com uma constante dielétrica elevada e um valor reduzido de perdas dielétricas têm sido desenvolvidos materiais com estrutura tipo perovskite, ABO_3 , sendo o titanato de bário ($BaTiO_3$) o material mais conhecido com essa estrutura. No entanto, no $BaTiO_3$, os elevados valores de constante dielétrica estão associados a propriedades ferroelétricas apresentando dipolos elétricos orientados mesmo sem a presença de um campo elétrico externo, o que não acontece no CCTO, como veremos mais à frente (Almeida 2004).

Subramanian *et al.* publicaram, em 2000, um artigo sobre a elevada constante dielétrica presente nos materiais de fórmula $ACu_3Ti_4O_{12}$. Entre estes destacou-se então, o composto $CaCu_3Ti_4O_{12}$ que apresenta um valor de constante dielétrica de cerca de 10^4 a 100 KHz à temperatura ambiente. No mesmo ano, Subramanian *et al.* procederam ao estudo da variação da constante dielétrica com a temperatura (25 a 300 °C), verificando que o valor permanecia aproximadamente constante. Desde então, mais de 400 estudos foram realizados para tentar compreender e melhorar o comportamento deste material (Subramanian 2000).

O CCTO apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, tipo perovskite. Esta estrutura é representada pela expressão ideal ABO_3 , com números de coordenação de doze para os cátions B e de 6 para os cátions A. Os cátions A formam uma célula cúbica simples, os cátions B formam um tetraedro, enquanto os aniões O formam um octaedro. Na figura 1 visualiza-se a estrutura cúbica tipo perovskite do $CaCu_3Ti_4O_{12}$, composta por octaedros de TiO_6 , onde as esferas azuis escuras são os átomos de cobre (Cu), ligados a quatro átomos de oxigénio (O) de cor cinzenta. As esferas vermelhas presentes no meio e vértices correspondem aos átomos de cálcio (Ca) (Subramanian 2000).

O CCTO apresenta um grupo centrossimétrico espacial $Im\bar{3}$ (com parâmetro de rede 7,391 Å a 25 °C), o que contraria a regra que dita que os largos momentos dipolares presentes em determinados materiais com estrutura tipo perovskite se devem a arranjos atômicos com uma estrutura não centrossimétrica (Subramanian 2000).

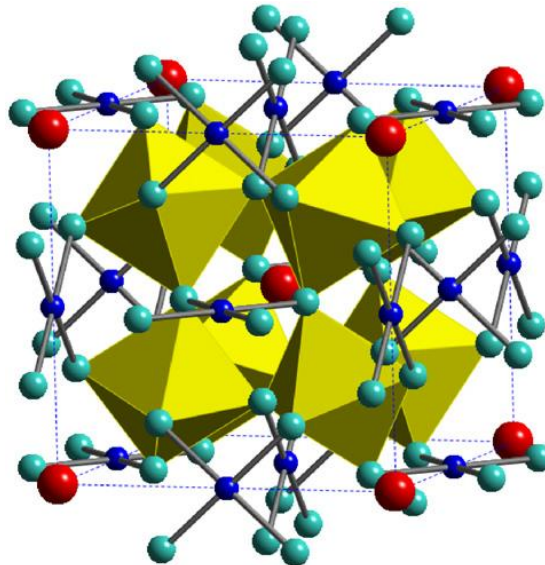


Figura 1 - Estrutura tipo perovskite do CCTO (Smith 2009).

No entanto, o facto do CCTO não ser um material ferroeléctrico levanta muitas dúvidas em relação ao modelo explicativo do seu comportamento dieléctrico. Subramanian et al. afirmou que o comportamento do CCTO seria de natureza intrínseca, isto é, estaria relacionado com a estrutura cristalina do material, significando que a maioria da resposta dieléctrica se encontra presente numa estequiometria e estrutura perfeita (Subramanian 2000).

Esta conclusão foi de pronto contestada por Sinclair *et al.*, em 2002, afirmando que o CCTO é electricamente heterogéneo consistindo em grãos semicondutores e fronteiras de grão isoladoras. Desta forma, o valor elevado de constante dieléctrica estaria relacionado com factores extrínsecos, mais propriamente o modelo de condensador de camada com barreira interna, IBLC (*internal barrier layer capacitor*) (Sinclair 2002). Actualmente, este modelo é o mecanismo mais aceite para explicar o elevado valor da constante dieléctrica do CCTO. Segundo os defensores deste modelo, o CCTO tem uma microestrutura constituída por grãos condutores e fronteiras de grão isolantes, estando o valor da constante dieléctrica da amostra (ϵ') relacionado com a espessura dos grãos (d_g) e das fronteiras de grão (d_{fg}), através da seguinte equação:

$$\epsilon' = \epsilon_{fg} \left(\frac{d_g + d_{fg}}{d_{fg}} \right) \quad (1)$$

onde ϵ_{fg} é a constante dieléctrica da fronteira de grão. Da análise desta equação é possível concluir que com o aumento do tamanho do grão e diminuição da espessura das fronteiras de grão é possível obter materiais com maiores constante dieléctricas (Prashka 2007).

Segundo Sinclair, o comportamento dieléctrico do CCTO seria equivalente a um circuito eléctrico constituído por dois elementos RC em paralelo associados em série. Um dos circuitos representaria os grãos e o outro representaria as fronteiras de grão. Sinclair *et al.*, efectuaram medidas de espectroscopia de impedância numa gama de temperaturas compreendidas entre 104 K e 300 K. Segundo os seus resultados e através de gráficos de Nyquist, visualiza-se a baixas temperaturas, a presença de dois semicírculos referentes aos grãos e às fronteiras de grão, como evidencia a figura 2 (Sinclair 2002).

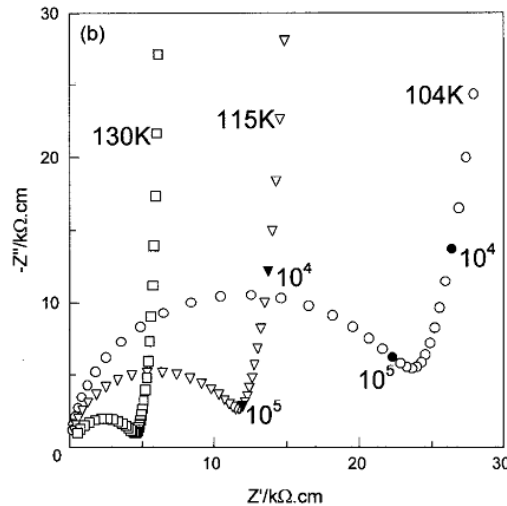


Figura 2 – Impedância Z'' vs Z' de amostras cerâmicas de CCTO a diferentes temperaturas (130 K, 115 K e 104 K) (Sinclair 2002).

Em face do exposto existem duas vertentes explicativas do comportamento dieléctrico deste material. Por um lado os autores que atribuem este fenómeno à sua natureza intrínseca (Subramanian 2000, Subramanian 2002) e por outro os que asseguram que se trata de efeitos extrínsecos (Sinclair 2002, Krohns 2007), sendo actualmente, a vertente mais consensual.

A controvérsia sobre o comportamento dielétrico deste material ainda persiste actualmente, tendo sido realizados vários estudos com o intuito de melhorar as propriedades deste material. Dopagens, substituições, compósitos de duas fases, processos de calcinação e sinterização são alguns dos estudos efectuados nesse sentido.

Em 2003, Kobayashi *et al.* doparam amostras policristalinas de CCTO com manganês (Mn) substituindo parcialmente o cobre (Cu). Os resultados mostraram uma redução drástica do valor da constante dielétrica, de 10^4 para valores próximos de 10^2 , numa gama de temperaturas compreendidas entre 4,2 K e 300 K (Kobayashi 2003).

Chiodelli *et al.*, em 2004, realizaram um estudo de espectroscopia de impedâncias numa gama de temperatura compreendida entre 15 K e 700 K, em CCTO puro e dopado com níquel (Ni), ferro (Fe) e cobalto (Co). Os resultados evidenciaram um comportamento dielétrico da região das fronteiras de grão, considerando o material um condensador de camada com barreira interna. Substituindo parcialmente o Ti por Co obtiveram valores bastante superiores de constante dielétrica, tendo chegado a valores de 150 000 (Chiodelli 2004). No mesmo ano, Li *et al* substituíram parcialmente o cálcio (Ca) por estrôncio (Sr), tendo concluído que a maior diferença entre o CCTO e outros materiais de estruturas semelhantes relaciona-se com o facto das barreiras isolantes estarem no interior dos grãos, no caso do CCTO, e entre os grãos nos outros compostos (Li 2004).

Em 2005, Yang *et al.*, estudaram a relação eléctrodo/amostra nas interfaces de cerâmicos de CCTO, tendo sido detectadas diferenças nos valores da constante dielétrica usando eléctrodos de platina (Pt) e prata (Ag). Segundo o próprio, o valor da constante dielétrica usando eléctrodos de Pt ($\epsilon' = 5000$ a 10 kHz) aumenta em relação aos eléctrodos de Ag (Yang 2005).

Yang *et al.* efectuaram medidas da permissividade e das perdas associadas num intervalo de temperatura de 50 K a 300 K, a diferentes frequências, tendo detectado então, que abaixo dos 100 K o valor da constante dielétrica diminui drasticamente e as perdas associadas aumentaram. Nesta situação a relaxação desloca-se no sentido das altas temperaturas com o aumento da frequência, como se visualiza na figura 3 (Yang 2005).

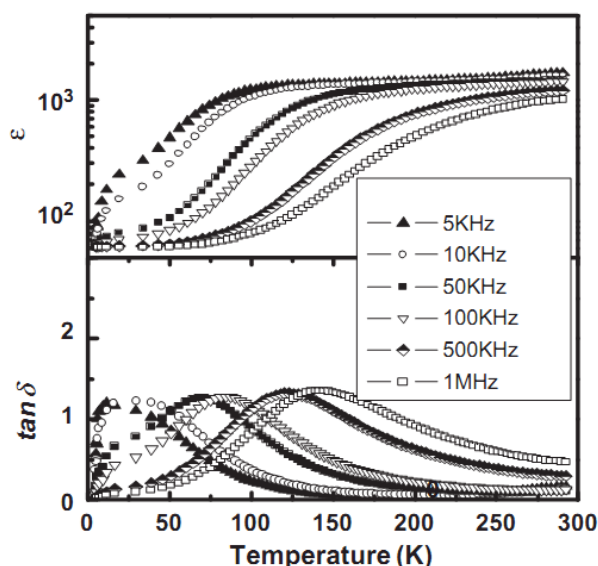


Figura 3 – Permittividade (ϵ) e perdas associadas ($\tan \delta$) em função da temperatura a diferentes frequências (Yang 2005).

Outra relaxação é detectada através do estudo da constante dielétrica ao longo do logaritmo da frequência. O valor da constante dielétrica mantém-se praticamente constante até atingir a

região dos MHz, onde decai abruptamente até valores bastante inferiores, cerca de 100. Algo similar acontece nas perdas dielétricas atingindo a região dos MHz, mas desta forma o valor da $\tan(\delta)$ aumenta bastante, como se pode ver na figura 4 (Wang 2008, Chunhong 2010).

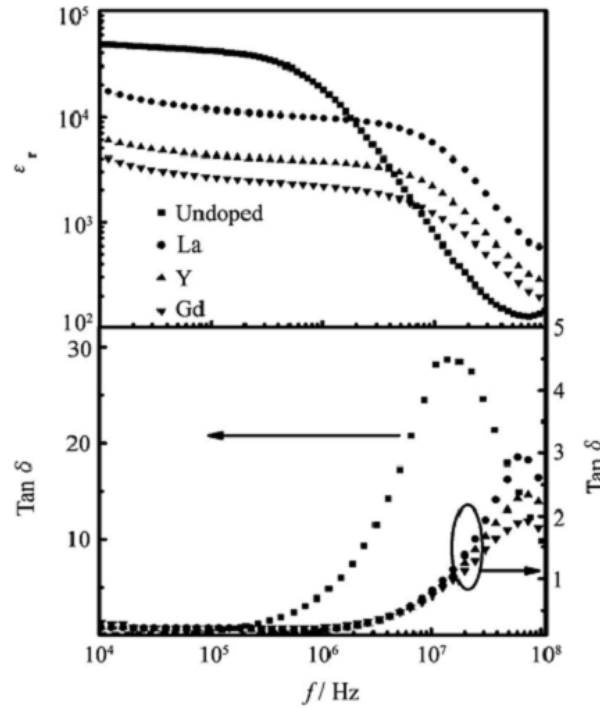


Figura 4 – Dependência da permissividade e das perdas dielétricas ao longo da frequência para amostras cerâmicas de $\text{CaR}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Chunhong. 2010).

Em 2009, Makcharoen *et al.*, substituíram parcialmente o titânio (Ti) presente no CCTO por manganês (Mn), produzindo amostras cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ para vários valores de x . A substituição parcial reduziu significativamente as perdas dielétricas mantendo a constante dielétrica elevada, figura 5 (Makcharoen 2009).

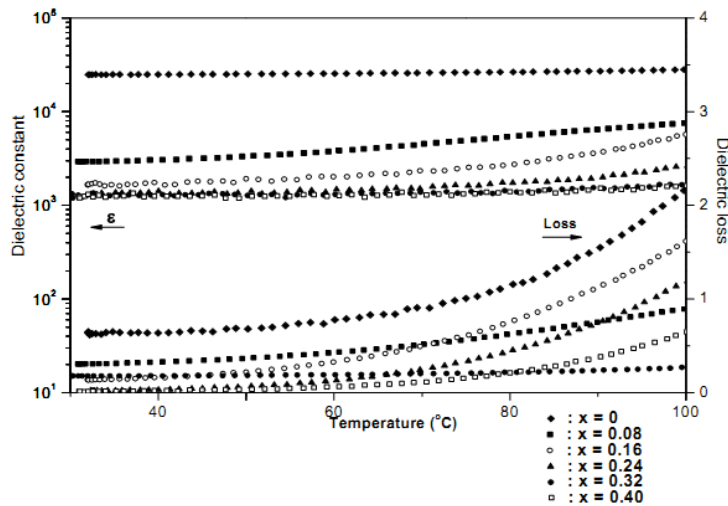


Figura 5 – Dependência da permissividade com a temperatura para vários valores de x na composição de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ (Makcharoen 2009).

O composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$ apresenta um valor de constante dielétrica superior a 1200 e perdas dielétricas inferiores a 0,06, à temperatura ambiente, mantendo-se praticamente

constante ao longo do intervalo de temperaturas de 30 a 100 °C. Este estudo serviu de base ao trabalho realizado no âmbito desta dissertação (Makcharoen 2009).

2.2. Efeitos do processamento

Com o objectivo de otimizar o processo de calcinação dos pós e sinterização dos cerâmicos, realizaram-se diferentes estudos tendo em conta parâmetros como a temperatura e o tempo de exposição à mesma. Os estudos efectuados revelam que o comportamento eléctrico, dieléctrico e microestrutural do CCTO é muito alterado por estes parâmetros.

Em 2005, Bender *et al.*, utilizaram o método de reacção de estado sólido para preparar pastilhas de CCTO. Segundo o próprio, o principal factor a afectar o comportamento dieléctrico é o desenvolvimento de defeitos internos. Estes autores realizaram diferentes tratamentos térmicos, expondo as amostras a diferentes temperaturas (entre 990 e 1040 °C) com tempos de exposição que variaram de 3h a 8h, verificando que o valor da constante dieléctrica aumenta com a diminuição da área das fronteiras de grão, o que está directamente relacionado com o tamanho do grão. Contudo, obtiveram também valores superiores para as perdas dieléctricas (Bender 2005).

Estudos análogos que reforçam os resultados de Bender *et al.*, foram realizados por Wang *et al.* em 2008 e 2010, mostrando que amostras cerâmicas de CCTO calcinadas a temperaturas e tempos de exposição diferentes, obteriam diferentes tamanhos de grão e de fronteiras de grão, logo, diferentes valores de condutividade eléctrica. Posto isto, concluíram que as amostras cerâmicas de CCTO são muito sensíveis a estes dois parâmetros. Estes autores observaram que a constante dieléctrica e as perdas associadas aumentam, tanto com o aumento do tempo de sinterização como com o aumento da temperatura, como se poder ver na figura 6 (Wang 2008 ;Wang 2010).

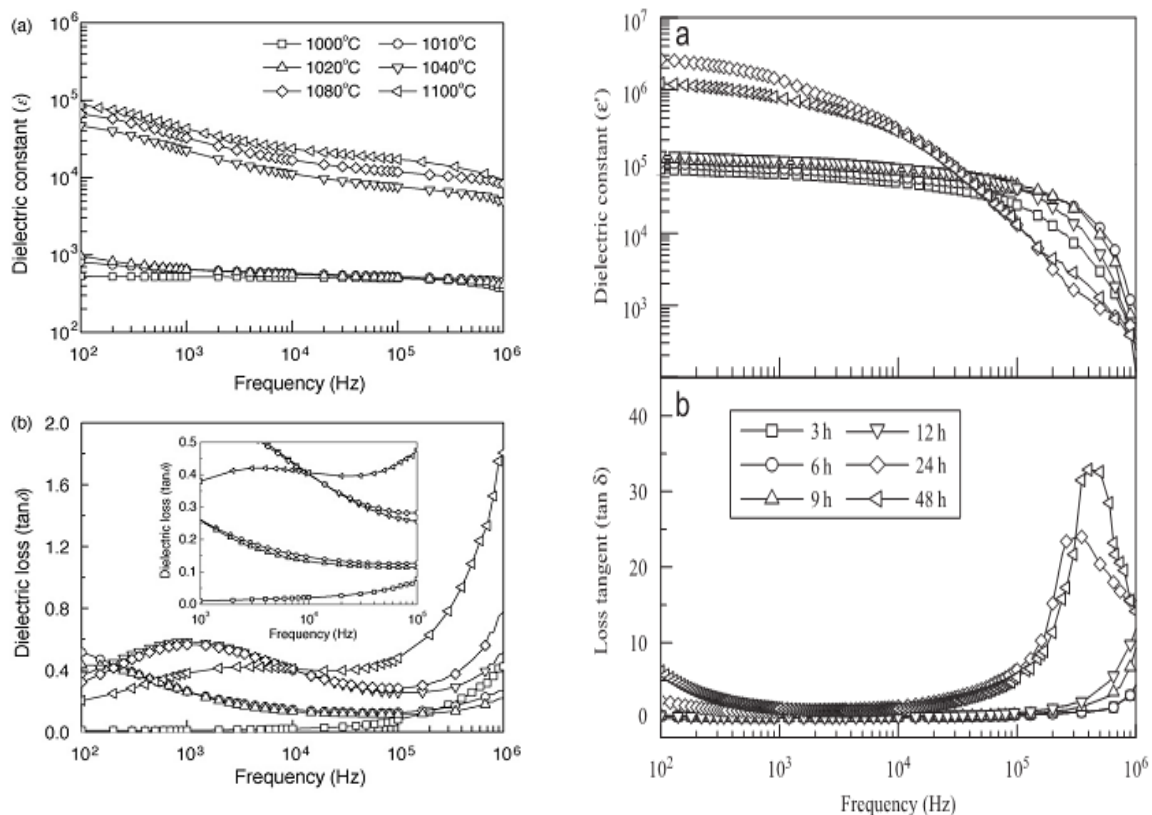


Figura 6 – Dependência da permitividade e das perdas dieléctricas com a frequência de amostras cerâmicas de CCTO sinterizadas a diferentes temperaturas, com um tempo de exposição de 3h (gráficos da esquerda), e amostras sinterizadas a 1100 °C com diferentes tempos de exposição (gráficos da direita) (Wang 2008;Wang 2010).

Estes resultados evidenciam um aumento significativo da constante dielétrica para temperaturas de sinterização iguais ou superiores a 1040 °C. Para altas frequências o valor das perdas dielétricas aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de exposição.

Em 2007, Krohns *et al.*, efectuaram medidas eléctricas de amostras monocristalinas crescidas pela técnica de fusão de zona (usando duas lâmpadas de halogéneo), e amostras policristalinas sinterizadas a 1000 °C durante 48h. As medidas foram realizadas até à frequência de 1.3 GHz. Estes autores detectaram uma redução da constante dielétrica a frequências elevadas (MHz a GHz) e a ocorrência de uma segunda relaxação em monocristais. Estes resultados evidenciam que não é possível apontar ambas as relaxações a fenómenos de fronteiras de grão, mas sim a defeitos planares nos cristais (*twin boundaries*) e barreiras de *Schottky*, ou uma combinação dos dois. Assim, torna-se claro a divergência com o modelo IBLC, muitas vezes usado para explicar o comportamento do CCTO (Krohns 2007).

Em 2010, Amaral *et al.*, cresceram fibras de CCTO através da técnica de fusão de zona com laser (LFZ), a várias velocidades (5 mm/h, 10 mm/h, 40 mm/h e 80 mm/h). As amostras obtidas a maiores velocidades de crescimento são policristalinas, enquanto a amostra crescida a menor velocidade apresenta uma estrutura monocristalina. A espectroscopia de impedâncias foi realizada à temperatura ambiente e numa gama de temperaturas compreendida entre 90 e 350 K. Ambas as medidas foram efectuadas num intervalo de frequências de 40 Hz a 50 MHz. Os resultados mostraram um aumento da constante dielétrica com a diminuição da velocidade de crescimento. As fibras apresentavam valores de constante dielétrica que variavam entre 3×10^4 , no caso da fibra crescida a maior velocidade (80 mm/h), para 5×10^4 na fibra crescida a menor velocidade (5 mm/h), figura 7. Estes resultados demonstram que o uso da técnica LFZ permite obter valores de constante dielétrica significativamente melhores em relação aos processos referidos anteriormente. Neste estudo, ainda foram realizadas medidas dielétricas a altas frequências (na região das microondas), usando o método da cavidade (Amaral 2011).

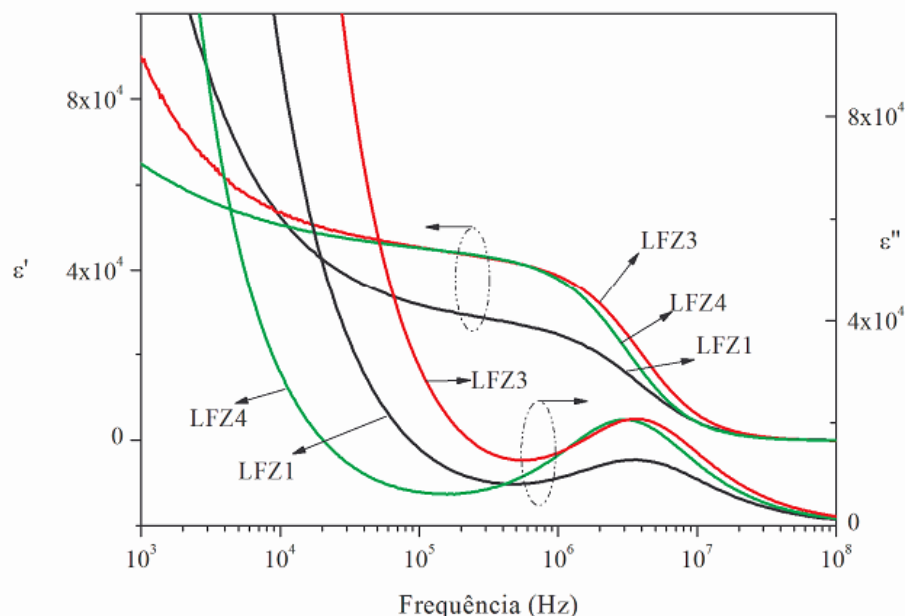


Figura 7 – Componentes real e imaginária da permitividade em função da frequência para várias amostras crescidas por LFZ: 5 mm/h – LFZ4, 10 mm/h – LFZ3, 40 mm/h – LFZ2 e 80 mm/h - LFZ1 (Amaral 2011).

Os resultados das fibras medidas à frequência das microondas (2,7 GHz e 5,0 GHz) continuam a demonstrar a mesma relação de dependência dos valores da constante dielétrica com

a velocidade de crescimento. Esses valores, são no entanto, muito inferiores aos obtidos para as radiofrequências, apresentando a fibra crescida à velocidade mais lenta os melhores resultados: $\varepsilon' = 60$; $\varepsilon'' = 250$ e perdas dieléctricas de 0,06 (Amaral 2011).

2.3. Modelos de relaxação

2.3.1. Modelo de Debye

Segundo o modelo de relaxação de Debye a relaxação dieléctrica ocorre devido à interacção dos dipolos rígidos, imersos num meio viscoso, com a presença de um campo eléctrico externo, orientando-os de acordo com esse campo. Os dipolos retornam à sua posição inicial (equilíbrio) após remoção do campo eléctrico. De acordo com este modelo, o facto da variação da polarização ser proporcional a si própria conduz ao decaimento exponencial da função de polarização de acordo com a seguinte expressão:

$$\Phi_p(\tau) = \Phi_{p_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2)$$

onde Φ_{p_0} corresponde à função de polarização inicial, t ao tempo e τ_D ao tempo de relaxação (Amaral 2010).

O modelo de relaxação de Debye apresenta assim as seguintes equações para a componente real e imaginária da permitividade complexa:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

onde o ε_s é o valor da constante dieléctrica a uma frequência nula, ε_∞ é o valor limite a altas frequências e τ é o tempo de relaxação (Amaral 2010). A figura 8 evidencia as curvas típicas de ε' e ε'' de uma relaxação do tipo Debye (a) e a relaxação do tipo Debye na representação de Cole-Cole (Cole 1941).

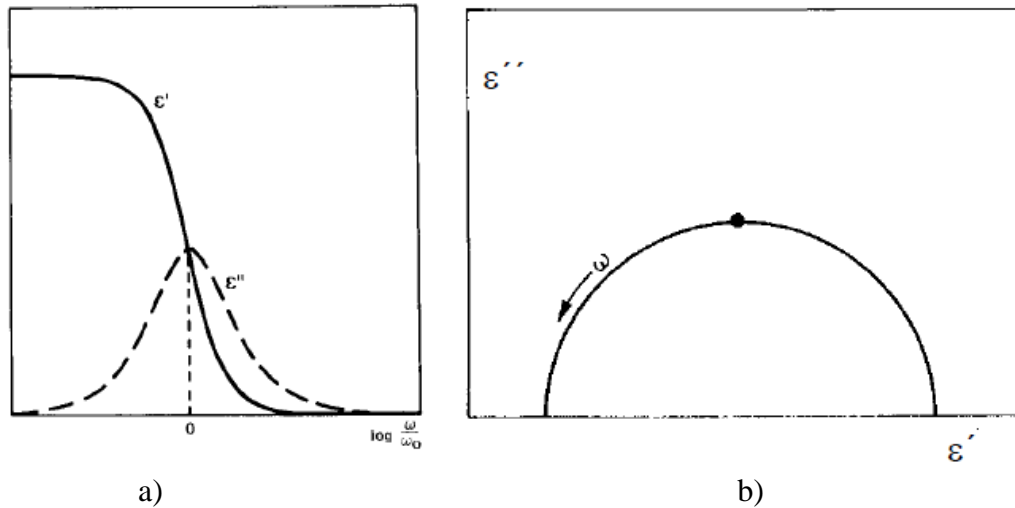


Figura 8 – A figura a) mostra a dependência de ε' e ε'' em função do logaritmo da frequência. A figura b) evidencia a relaxação do tipo Debye na representação de Cole-Cole (Cole 1941).

2.3.2. Modelo de Cole-Cole

A representação de Cole-Cole (ϵ'' versus ϵ') observada nos materiais evidencia, normalmente, a presença de semicírculos não centrados sobre o eixo de ϵ' , o que inviabiliza a utilização da equação de Debye. Este facto justifica-se com a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, em vez de apenas um. Assim, recorre-se então à seguinte modificação da equação de Debye:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_{cc})^{1-\alpha}} \quad (5)$$

onde τ_{cc} é o tempo de relaxação e α é um parâmetro que reflecte a interacção dipolar cujos valores variam entre 0 e 1 (Cole 1941, Barshoukov 2005, Amaral 2010).

Capítulo 3 - Componente experimental

3.1. Processos de sintetização dos materiais

Neste trabalho usaram-se duas técnicas de preparação de pós:

- Reacção de estado sólido
- Método de Pechini modificado

A técnica de reacção de estado sólido consiste num processo simples de mistura dos reagentes seguida de uma moagem mecânica. Após este processo, o material é colocado num forno para ser calcinado. Para finalizar, procede-se a uma moagem mecânica do pó calcinado para reduzir os agregados a pó.

A técnica de Pechini modificada consiste na preparação de pós baseados na química de soluções. Inicialmente ocorre uma complexação onde se mistura, por via líquida, os constituintes até ocorrer a dissolução homogénea dos vários cations metálicos. Neste processo o álcool usado foi o etilenoglicol e o agente complexante, o EDTA. Esta técnica exige um controlo rigoroso do pH e da temperatura da solução para evitar precipitações. Após este processo, e recorrendo a uma estufa, ocorre uma gelificação convertendo-se a solução num gel. Para se transformar o gel resultante a pó efectua-se uma calcinação, densificando o material (Pechini 1967).

3.1.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Na preparação do CCTO foram usados dois processos de sintetização dos materiais, o de reacção de estado sólido e o Pechini modificado. No primeiro caso usaram-se os seguintes reagentes:

- Óxido de cobre (CuO , 99% de pureza, Merck).
- Carbonato de cálcio (CaCO_3 , 99% de pureza, Merck).
- Dióxido de titânio (TiO_2 99,9% de pureza, Aldrich).

Após a pesagem dos reagentes nas devidas proporções estequiométricas, os mesmos são colocados numa cuba de ágata, com bolas do mesmo material, para se proceder à mistura e moagem. A cuba é colocada num moinho planetário, durante 2 ciclos de 30 minutos a 300 rpm, procedendo-se de seguida à calcinação do material a 1050°C durante 12 horas. Para finalizar, e com o intuito de reduzir os agregados a pó, mói-se o material num almofariz colocando-o posteriormente no moinho planetário, repetindo-se o processo de moagem.

A preparação do CCTO pelo método de Pechini modificado está representada no fluxograma da figura 9.

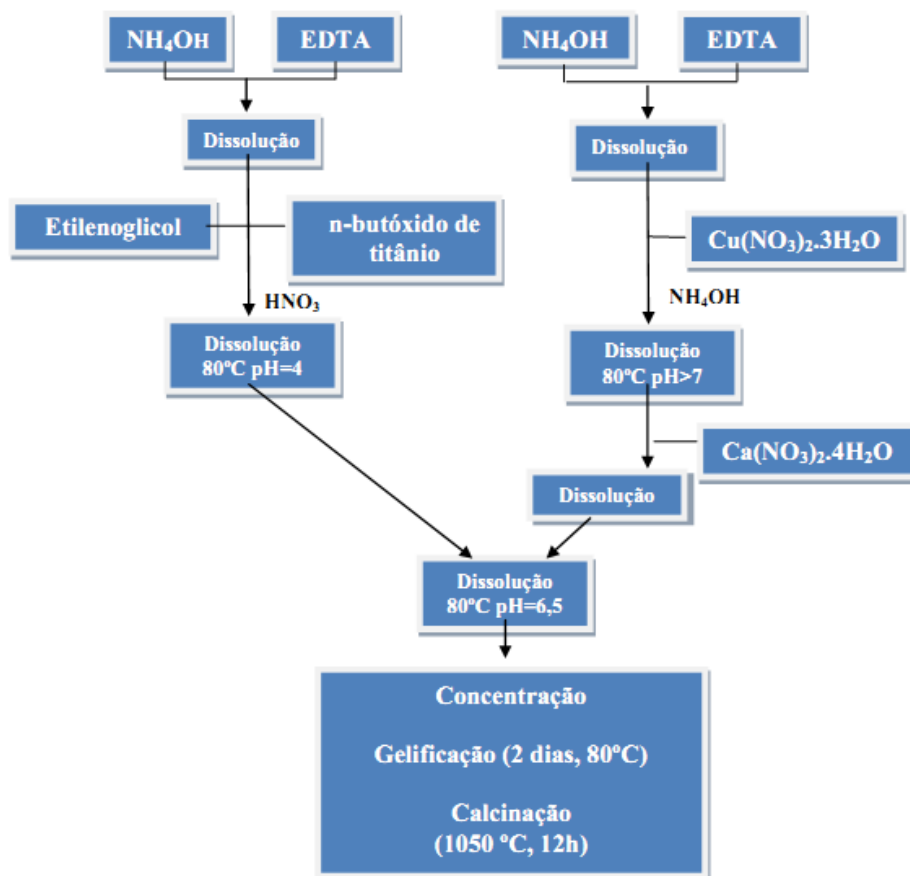


Figura 9 – Fluxograma representativo do método de Pechini modificado para o CCTO.

3.1.2. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$

Na preparação do composto CCTMnO utilizaram-se os dois métodos referenciados anteriormente, para se poderem comparar resultados. No caso da preparação pelo método de estado sólido, os reagentes utilizados foram os mesmos que no CCTO, adicionando-se agora o óxido de manganês (MnO_2 , 99% de pureza, Aldrich). Dado que a percentagem de dopante é muito reduzida, triplicaram-se os ciclos de moagem para garantir uma maior homogeneidade do material.

A preparação do CCTMnO pelo método de Pechini modificado é semelhante ao representado na figura 9. No entanto, insere-se o reagente de sulfato de manganês (MnSO_4 , 99% de pureza, Sigma) e efectua-se uma dissolução a 80°C atingindo um pH de 6,5.

3.2. Preparação das amostras

3.2.1. Prensagem e Sinterização das Pastilhas

O processo de prensagem e sinterização foi idêntico para ambas as composições, e consistiu numa prensagem uniaxial do pó, usando-se uma prensa hidráulica Carver produzindo-se assim, pastilhas cilíndricas com 8 mm de diâmetro, 2 mm de espessura com 100 mg de pó. Após o processo de prensagem, as pastilhas são introduzidas num forno convencional e sinterizadas à temperatura de 1050 °C durante 12 horas. Foram produzidas quatro tipos de pastilhas, duas de CCTO e duas de CCTMnO preparadas pelo método de reacção de estado sólido e Pechini modificado.

3.2.2. Fusão de zona com laser

O crescimento das fibras pela técnica de LFZ obriga à utilização de provetes de alimentação com a forma cilíndrica, os quais foram preparados neste trabalho pelo processo de extrusão. Este processo exige a preparação de uma pasta cerâmica a qual é produzida adicionando ao pó um ligante. O PVA foi o ligante usado para unir os grãos de pó possibilitando a extrusão do mesmo. O PVA foi preparado colocando sobre uma placa de aquecimento com agitador magnético um gobelé com água e um ímã para agitar a solução, onde é introduzido de forma controlada e em pequenas quantidades, o álcool polivinílico (Merck 98%, M ca. 60000).

O PVA é adicionado ao pó num almofariz em quantidades controladas, pois a adição em excesso poderá levar a dificuldades no processo de extrusão e crescimento das fibras. Após a formação da pasta cerâmica o material é colocado numa extrusora, onde é aplicada uma pressão elevada que força o material a sair por um orifício com forma circular, formando assim, precursores cilíndricos com diâmetros pretendidos.

Após a preparação dos precursores segue-se a etapa de crescimento pela técnica de fusão de zona com laser. O uso desta técnica permite o crescimento de mono e policristais a partir de um fundido, cuja orientação cristalina é definida pelo gradiente térmico, devido ao facto de se tratar de uma técnica de solidificação unidireccional. Nas técnicas de fusão de zona, funde-se uma pequena zona da fibra de alimentação (precursor) usando uma fonte de calor, que pode variar desde um feixe de electrões, lâmpada de halógeno ou mercúrio, indução, ou laser. Neste trabalho, a fusão foi efectuada através de um laser de CO₂, à pressão atmosférica em ar. Beneficiando dos elevados gradientes de temperatura resultantes, obtém-se uma orientação cristalina preferencial dos grãos. A fonte laser pode ser usada em atmosfera ambiente (usada neste trabalho), reactiva ou inerte (Rudolph 1999, Costa 2005).

Atingindo o ponto de fusão, mergulha-se a semente na zona fundida, a qual é puxada axialmente, permitindo que a zona fundida arrefeça, como se visualiza na figura 10. Na interface entre a zona líquida e a fibra, a passagem para o estado sólido é motivada pela redução da energia livre do sistema com a redução da temperatura, crescendo um material puro, denso e homogéneo a partir do fundido. O processo de crescimento só pode ocorrer depois de se estabelecer equilíbrio térmico do sistema. Durante o crescimento é aplicada uma rotação constante aos precursores para se obter uma melhor homogeneidade térmica e composicional da zona fundida (Rudolph 1999, Costa 2005).

Os parâmetros a definir durante o crescimento por LFZ são: a potência do laser, que controla a temperatura do fundido e os gradientes radial e axial da temperatura, a razão entre as velocidades de crescimento e alimentação, que afecta o diâmetro da fibra, a velocidade de crescimento que determina a microestrutura da amostra e a atmosfera de crescimento. De salientar, que durante o crescimento, estes parâmetros têm que se manter constantes (Costa 2005, Carrasco 2007).

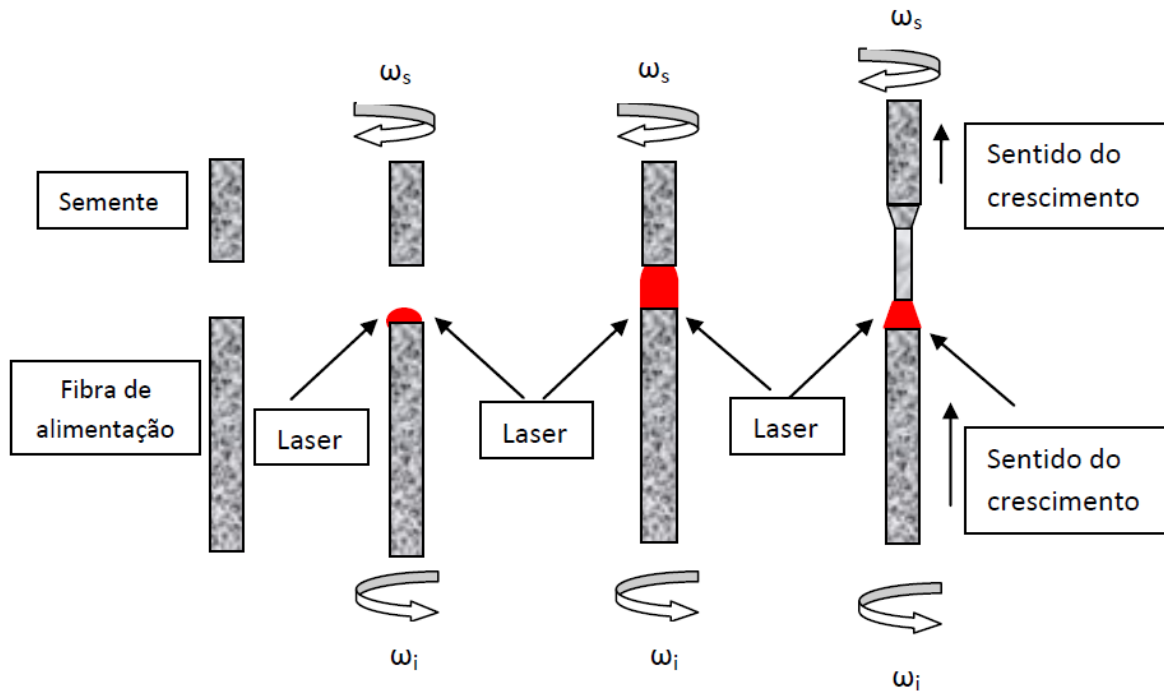


Figura 10 – Esquema representativo do processo de crescimento pela técnica de LFZ.

No crescimento de fibras em condições de estabilidade, parâmetros como a altura e o volume da zona fundida devem-se manter constante. Assim, e negligenciando a diferença de densidades entre a zona fundida e a fibra, estabelece-se uma condição para o raio das fibras:

$$R = R_0 \sqrt{\frac{v_c}{v_a}} \quad (6)$$

onde R representa o raio da fibra, R_0 o raio do precursor, v_c a velocidade de crescimento e v_a a velocidade de alimentação (Rudolph 1999). Desta forma, pode-se seleccionar os parâmetros de crescimento da forma correcta para obter o raio desejado para a fibra a crescer.

Para haver crescimento é preciso que na interface de fusão e solidificação a seguinte equação se verifique:

$$\rho_s \Delta H_f v + k_L G_L = k_s G_s \quad (7)$$

onde ρ_s representa a densidade do sólido, ΔH_f o calor latente de fusão, k_L e k_s a condutividade térmica da fase líquida e sólida respectivamente e G_L e G_s representam os gradientes de temperatura na fase líquida e sólida na interface de solidificação (Rudolph 1999).

A figura 11 exibe uma fotografia do equipamento utilizado para o crescimento de fibras pela técnica de fusão de zona com laser. O sistema é constituído por um feixe laser de CO_2 (Spectron) (1), com comprimento de onda de $10,6\mu\text{m}$ e potência de 200 W, quatro motores de controlo dos movimentos (6), uma câmara de crescimento (3), uma câmara de filmar (5) e um sistema computacional para controlar os parâmetros de crescimento (7).

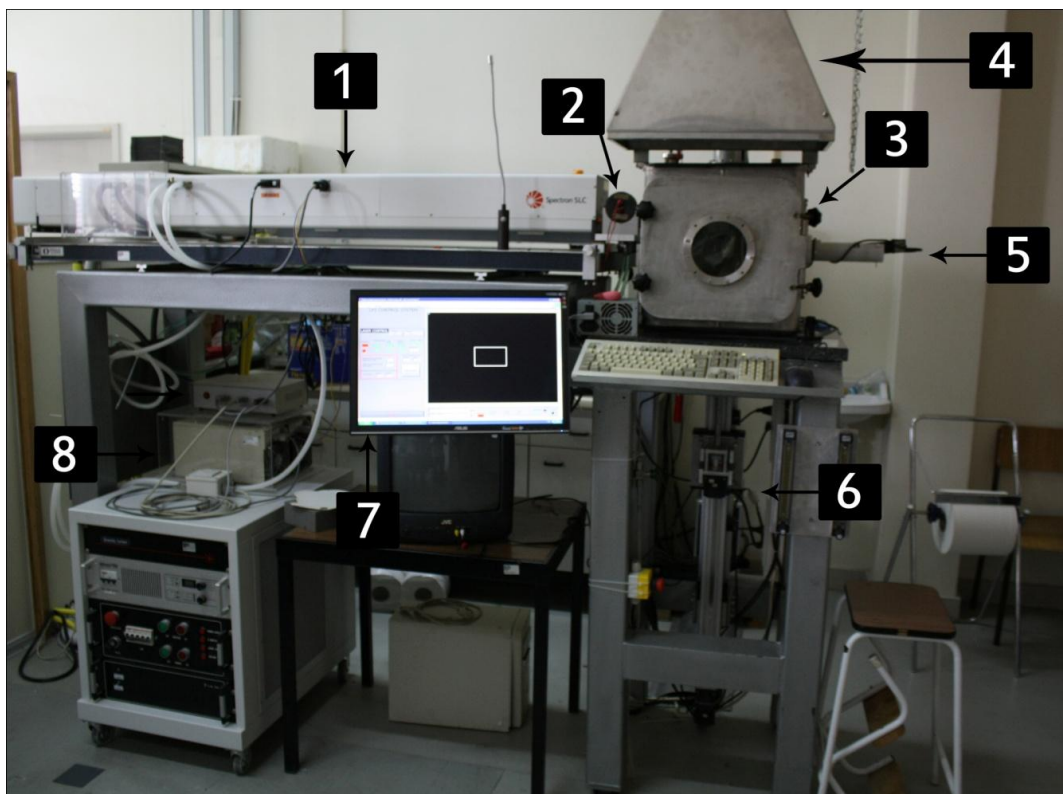


Figura 11 – Fotografia do sistema de LFZ constituído por um laser (1), *shutter* (2), câmara de crescimento (3), sistema de extracção de gases (4), câmara de filmar (5), sistema de motores (6), sistema computacional (7) e unidade de potência do laser (8).

O laser é alimentado por duas fontes de alimentação, uma para cada um dos tubos de 100 W e refrigerado através de um caudal de água que circula num ciclo fechado.

O sistema é constituído por quatro motores, dois responsáveis pelo movimento de rotação da fibra de alimentação (ω_i) e da semente (ω_s) e os outros dois responsáveis pela velocidade de crescimento (v_c) e alimentação (v_a). Desta forma, é possível crescer no sentido ascendente ou descendente. Os movimentos de rotação associados às correntes de convecção permitem que o material fundido se torne o mais homogéneo possível. Os motores, assim como a potência do feixe laser são controlados através de um sistema computacional usando um programa na plataforma LabView.

O sistema óptico presente na câmara de crescimento é constituído por um reflexicone, um espelho plano e um espelho parabólico, como demonstra a figura 12. Este sistema óptico permite que o feixe proveniente do laser incida de forma homogénea na extremidade do precursor, uma vez que o feixe cilíndrico proveniente do laser (1) incide no reflexicone (2), onde se converte numa coroa circular, que o direcciona para o espelho plano (3). Aí ocorre uma reflexão para o espelho parabólico (5) que o converge para o topo do precursor.



Figura 12 – Imagem do interior da câmara de crescimento.

Todo este processo necessita de uma preparação adequada, onde o alinhamento da fibra de alimentação com a semente, se torna vital para o sucesso do crescimento. Desta forma para melhorar essas condições de alinhamento, e para se obter uma melhor visualização do fundido, acoplou-se uma câmara de filmar, que para além de ampliar, nos proporciona também, a captação de imagens e vídeos no desenrolar do crescimento. Após este processo, pode-se então fazer incidir o feixe laser na barra de alimentação, criando uma zona fundida na extremidade dos precursores, podendo-se assim, iniciar o processo de crescimento. A fase de optimização dos parâmetros de crescimento pode ser bastante morosa. A figura 13 ilustra a zona fundida durante o crescimento de uma fibra de CCTO.

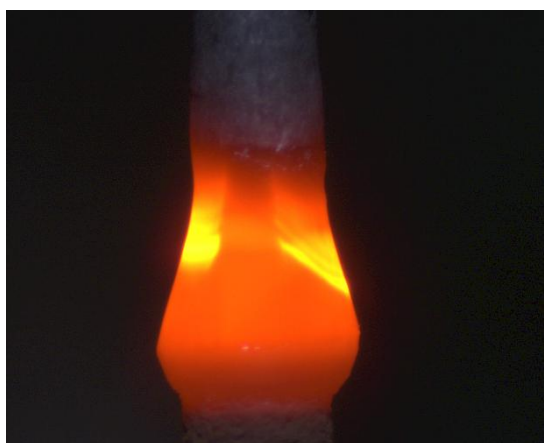


Figura 13 – Fotografia da zona fundida durante o crescimento de uma fibra de CCTO.

3.3. Técnicas de caracterização microestrutural

3.3.1. Difracção de Raios-X - DRX

A técnica de difracção de raios-X é uma técnica não destrutiva de caracterização estrutural de materiais cristalinos. O comprimento de onda associado ao raios-X é da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina, proporcionando assim, a observação do fenómeno

de difracção. Através da análise dos seus espectros podemos determinar as fases cristalinas presentes na amostra, identificar a sua estrutura cristalina e determinar os parâmetros da rede.

A difracção de raios-X é descrita pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos com índice de Miller (hkl), λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, n é a ordem de difracção e θ é o ângulo de incidência (Jenkins and Vries 1970).

No âmbito deste trabalho foi usado um sistema *X'pert* da *Philips*, à temperatura ambiente, usando uma ampola de cobre emitindo radiação $K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, através de um monocromador de grafite. O varrimento é contínuo desde 10° a 69° , com uma velocidade do goniómetro de $1,5^\circ/\text{min}$ em degraus de $0,04^\circ$. Utilizando a base de dados disponibilizada pela *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) identificaram-se as fases presentes nos difractogramas. Recorrendo ao programa CELREF determinaram-se os parâmetros de rede. As amostras foram estudadas na forma de pó depois de moídas.

3.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM

A Microscopia Electrónica de Varrimento, ou Scanning Electron Microscopy (SEM), produz imagens de alta ampliação e resolução. Nesta técnica, a informação provém da interacção dum feixe de electrões de alta energia com a superfície da amostra. Destas interacções resultam uma série de sinais como são os electrões retrodispersados, os electrões de Auger, raios-X e electrões secundários. Os electrões retrodispersados e secundários dão informação sobre a superfície da amostra enquanto que os raios-X sobre a composição química da mesma (Reimei 1998).

O funcionamento do microscópio electrónico de varrimento resume-se a um varrimento da superfície da amostra ponto a ponto, isto é, a imagem é delineada à medida que os electrões emitidos varrem a superfície da amostra. Esta técnica permite examinar as características microestruturais, morfológicas, topográficas e composicionais das amostras (Reimei 1998).

A preparação das amostras é absolutamente vital para a realização e qualidade das imagens obtidas por microscopia SEM. As amostras foram analisadas em secção, transversal e longitudinal após um processo cuidadoso de polimento.

Neste trabalho utilizou-se o sistema de microscopia electrónica *Hitachi S4100* existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. Este sistema apresenta um campo de aceleração de 30 kV, um filamento de emissão de corrente com 11 mA e apresenta uma resolução de 15 \AA . Para a aquisição das imagens foram usadas tensões de aceleração de 25 kV.

Usou-se ainda o sistema SU-70 para a realização de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios-X). Esta técnica permite a identificação de elementos presentes numa área da amostra e a elaboração de perfis e mapas de raios-X.

3.4. Técnicas de caracterização eléctrica e dieléctrica

Para se caracterizar electricamente as amostras de CCTO e CCTMnO na região das radiofrequências (40 a 110 MHz), recorreu-se à medição da condutividade dc, ac e ao estudo da impedância complexa. Estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em função da temperatura (100 a 360 K), recorrendo a um criostato de banho de azoto. Tanto para as pastilhas, como para as fibras, colocou-se uma camada de tinta de prata nas faces das amostras para a colocação dos eléctrodos.

No âmbito deste trabalho foram realizadas, também, medidas da permissividade complexa (ϵ^*) às amostras crescidas pela técnica de fusão de zona com laser, usando o método da cavidade ressonante para a frequência de 2,7 GHz.

3.4.1 Condutividade dc

O sistema usado para a medição da condutividade dc (σ_{dc}) consiste numa fonte de tensão dc variável e num electrómetro (*keithley 617*) que aplica uma tensão constante na amostra até 100 V. O controlo da temperatura é efectuado usando um controlador IT54 da *Oxford Instruments*.

O cálculo da condutividade é feito recorrendo à lei de Ohm:

$$V = RI \quad (9)$$

onde V corresponde à tensão aplicada, R é a resistência da amostra e I a intensidade da corrente. Sabendo que a amostra tem espessura d e área A podemos concluir que a resistência é dada por:

$$R = \rho_{dc} \frac{d}{A} \quad (10)$$

A condutividade relaciona-se com a resistividade da seguinte maneira:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

Pelo que, substituindo a equação 10 na equação 11 e sabendo que $R = V/I$ obtém-se a seguinte expressão para a condutividade dc (σ_{dc}) (Vogel 1989):

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{V} \frac{d}{A} \quad (12)$$

A equação de Arrhenius, que é dada pela dependência da condutividade dc com a temperatura é descrita pela seguinte forma (Vogel 1989):

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{K_B T}} \quad (13)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann (J/K), T representa a temperatura em Kelvins, σ_0 é um factor pré-exponencial e E_A é a energia de activação que é calculada através do valor do declive da função após a sua logaritmização (Vogel 1989; Chand 2008):

$$\ln(\sigma_{dc}) = -\frac{E_A}{K_B T} + \ln(\sigma_0) \quad (14)$$

desta forma conclui-se que a energia de activação é dada por (Vogel 1989; Chand 2008):

$$E_A = -m K_B \quad (15)$$

onde m é o declive da recta $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1/T$.

3.4.2. Condutividade ac

Para a medição da condutividade ac usou-se um sistema semelhante ao utilizado para medir a condutividade dc. O sistema é constituído por um crióstato de banho agregado a, um sistema de aquecimento IT54 da *Oxford Research* de forma a efectuar medições numa gama de temperatura de 100 a 360K, e a um sistema LCR – *Agilent 4294A* (Technologies) na configuração Cp-Rp, onde Cp representa a capacidade em paralelo e Rp a resistência em paralelo.

A condutividade ac (σ_{ac}) é dada por:

$$\sigma_{ac} = \epsilon'' \omega \quad (16)$$

onde ω é a frequência angular que pode ser descrita por $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência, ϵ_0 a permissividade no vazio, de valor $8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ e ϵ'' a componente imaginária da permissividade complexa. Sabendo que as perdas dieléctricas são dadas pela $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ obtemos a seguinte expressão (Graça 2003):

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon' \tan \delta \quad (17)$$

como a componente real da permissividade complexa é dada por $\epsilon' = \epsilon_0 \epsilon_r$ conclui-se que a condutividade ac pode ser representada por (Graça 2003):

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \tan \delta \epsilon_0 \epsilon_r \quad (18)$$

3.4.3. Espectroscopia de Impedâncias

A espectroscopia de impedâncias tem um papel importante na caracterização de sistemas electroquímicos, uma vez que permite estudar o comportamento nas interfaces eléctrodos-electrólitos. Normalmente é usado uma amostra cilíndrica onde se aplicam os eléctrodos nas faces da mesma. A medida pode ser realizada em vácuo, atmosfera neutra ou até atmosfera oxidante.

Normalmente é aplicado um estímulo eléctrico, como por exemplo uma tensão sinusoidal (Barshoukov 2005):

$$v(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (19)$$

onde a frequência é dada por $f = \omega / 2\pi$ e V_m é amplitude. Da aplicação desta tensão resulta obviamente uma corrente dada por:

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad (20)$$

onde θ é diferença de fase, tendo valor zero para comportamentos resistivos puros. Desta forma usando a lei de Ohm, sabe-se que $I^*(t) = V^*(t)/Z^*(\omega)$. Para o caso de se tratar de um condensador puro a impedância é dada por $Z^*(\omega) = -j(\omega C)^{-1}$, enquanto que para o caso de um indutor puro a impedância é dado por $Z^*(\omega) = L\omega j$ (Barshoukov 2005).

A espectroscopia de impedâncias efectuada neste trabalho consiste na análise de duas funções e respectivos gráficos:

- impedância complexa(Z): Z'' vs Z' .
- permissividade complexa(ϵ): ϵ' vs $\log f$; ϵ'' vs $\log f$ e ϵ'' vs ϵ' .

Estas funções relacionam-se da seguinte forma:

$$Z^* = (j\omega C_0 \epsilon^*)^{-1} \quad (21)$$

A análise dos gráficos da impedância e permissividade complexa permite identificar a resposta dieléctrica e eléctrica das diferentes entidades que constituem o material. As representações de Nyquist (Z'' vs Z') assumem a forma de semicírculos centrados sobre o eixo real, como se visualiza na figura 14, onde o valor máximo referente a esse semicírculo, permite o cálculo da capacidade do condensador, dado que $2\pi f_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC}$. A visualização dos respectivos semicírculos nem sempre é uma tarefa fácil, dado que se a frequência de relaxação for próxima os semicírculos poderão se sobrepor. Assim, é necessário realizar medidas numa gama de temperaturas que permita a visualização dos respectivos semicírculos individualmente (Barshoukov 2005; Amaral 2010).

Considerando então, que a gama de temperaturas escolhida é de 100 K a 350 K, permite inicialmente a visualização do semicírculo referente à resposta do grão, e com o aumento da temperatura a visualização das restantes respostas.

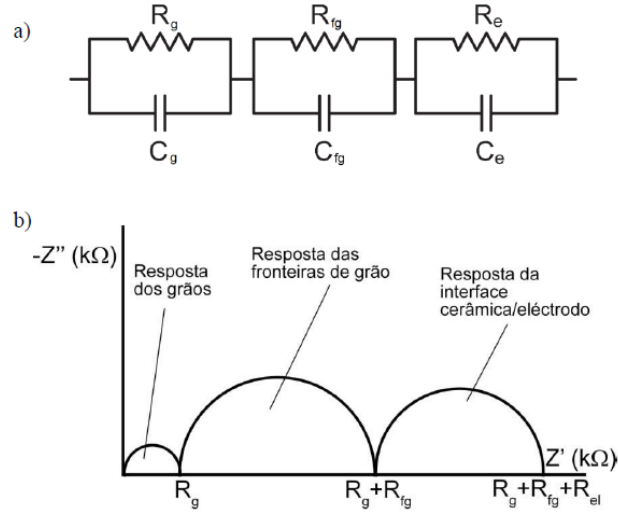


Figura 14 – Circuito equivalente a) e representação de Nyquist b) (Amaral 2010).

3.4.3.1. Determinação das propriedades dieléctricas

A determinação da permissividade dieléctrica consiste no cálculo dos valores da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade complexa. Para a medição usou-se um sistema LCR – Agilent 4294A (Technologies) na configuração Cp-Rp. A gama de frequências está compreendida entre 40 Hz e 110 MHz. Obtendo-se, então, o valor da capacidade (C) e da resistência (R), pode-se calcular a componente real e imaginária da permissividade. Sabendo que :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon' A}{d} \text{ e } R = \frac{d}{\sigma A} \quad (22)$$

em que ϵ_0 é a permissividade no vazio, de valor $8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$. Substituindo a seguinte expressão para a condutividade eléctrica:

$$\sigma = \epsilon'' \omega \epsilon_0 \quad (23)$$

das equações anteriores, obtém-se consequentemente a seguinte relação para a resistência:

$$R = \frac{d}{A \omega \epsilon'' \epsilon_0} \quad (24)$$

Desta forma, adquirem-se os valores da componente real e imaginária da permissividade (Graça 2001):

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A \epsilon_0} \quad (25)$$

e

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega R \epsilon_0} \frac{d}{A} \quad (26)$$



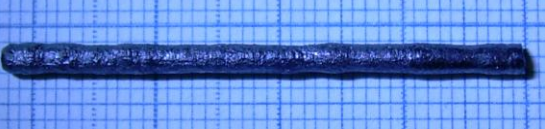

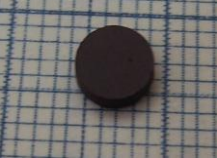
Assim, é possível calcular o valor da permissividade dieléctrica: $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$.

Capítulo 4 – CCTO

4.1. Amostras em estudo

Neste trabalho foram preparadas várias amostras de CCTO, concretamente cresceram-se fibras a três velocidades diferentes pela técnica LFZ no sentido ascendente, e sinterizaram-se pastilhas partindo de pós preparados por dois métodos, como se mostra na tabela seguinte.

Tabela 1 - Representação das amostras estudadas neste trabalho, a sua designação e imagem.

Amostra	Designação	Imagem da amostra
Fibra crescida a 5mm/h	CCTO_5	
Fibra crescida a 20mm/h	CCTO_20	
Fibra crescida a 50mm/h	CCTO_50	
Pastilha sintetizada pelo método estado-sólido	CCTO_ES	
Pastilha sintetizada pelo método Pechini modificado	CCTO_PM	

No caso das fibras, o processo de crescimento iniciou-se com o respectivo alinhamento dos precursores, concluindo-se que este passo se torna vital para a estabilidade da zona fundida e portanto para o sucesso do crescimento.

Como já foi referido anteriormente, foi necessário encontrar a razão ideal entre a velocidade de crescimento e a velocidade de alimentação, tendo sido usada a razão de 2 para todas as fibras. O valor de potência aplicada foi um parâmetro que se ajustou após várias tentativas, rondando os 22W para as fibras de CCTO. Os precursores são rodados a velocidades diferentes ($\omega_s = 6$ rpm e $\omega_i = 5$ rpm), proporcionando homogeneidade térmica e química à zona fundida durante o crescimento. Inicialmente cresceram-se fibras a 100 mm/h que serviram de precursores no crescimento das restantes fibras a velocidades inferiores. Este processo efectuou-se com o intuito de ajudar a estabilizar o processo de crescimento, dado que a ocorrência de libertação de gases resultante da decomposição do PVA e a fragilidade mecânica das amostras, pode inviabilizar o crescimento. As fibras de CCTO obtidas têm uma superfície rugosa, com uma cor cinza metalizado escura.

4.2. Difracção de raios-X

A análise das fases desenvolvidas durante as diversas fases de produção – pó calcinado, pastilhas sinterizadas e fibras crescidas por LFZ - foi efectuada por difracção de raios-X, recorrendo à moagem das amostras para o caso das pastilhas e fibras. A figura 15 mostra os respectivos difractogramas obtidos para os pós preparados por Pechini modificado (CCTO_PM_p) e método de estado-sólido (CCTO_ES_p), assim como para as pastilhas preparadas por esses pós.

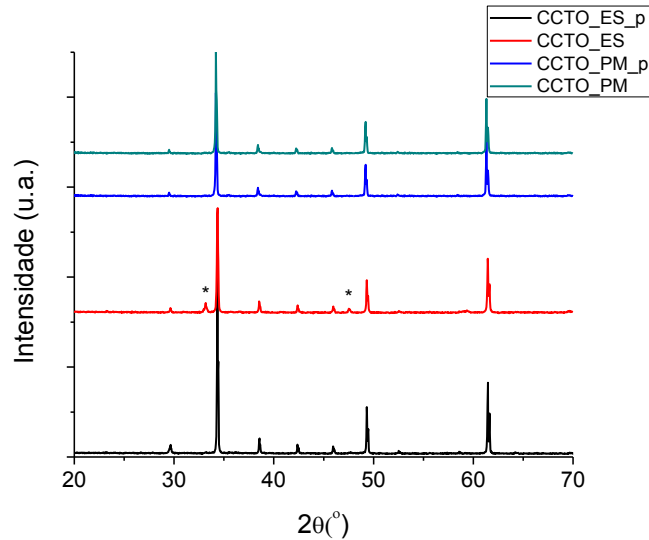


Figura 15 – Difractogramas de raios-X das amostras CCTO_ES_p, CCTO_ES, CCTO_PM_p e CCTO_PM. A segunda fase representada na figura é o CaTiO_3 (*).

Recorrendo à base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), confirma-se a presença de uma fase maioritária de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dado que todos os difractogramas de raios-X obtidos apresentam como picos principais, 34,27°, 49,25° e 61,37°, os quais estão associados ao composto de CCTO. No entanto, no caso das pastilhas e do pó preparado por método de reacção de estado sólido evidencia-se a presença da fase secundária de CaTiO_3 , embora em quantidades bastante reduzidas.

Os difractogramas das fibras de CCTO crescidas por LFZ a três velocidades distintas estão representados na figura 16.

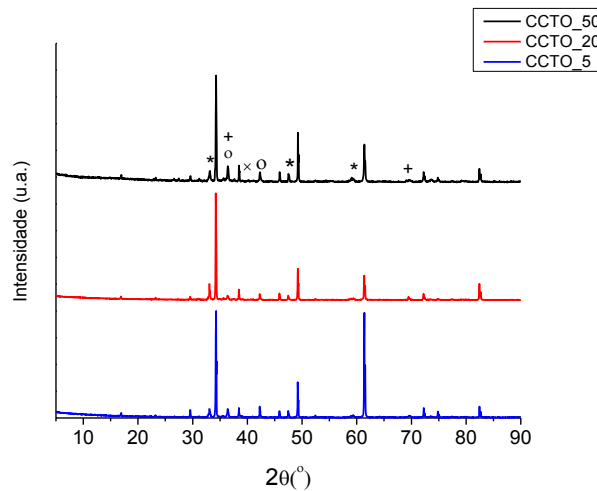


Figura 16 – Difractogramas de raios-X das fibras de CCTO crescidas por LFZ. A fase secundária representada por (*) corresponde a Cu_2O , (o) a CaTiO_3 , (+) a TiO_2 e (x) a Cu_3TiO_4 .

Os resultados mostram que independentemente da velocidade de crescimento a fase maioritária é sempre o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Contudo, o difractograma correspondente à fibra CCTO_50 evidencia também a presença de quatro fases secundárias: Cu_2O , CaTiO_3 , TiO_2 e Cu_3TiO_4 . A fibra crescida a 20 mm/h, CCTO_20, apresenta uma diminuição do número e quantidade de fases secundárias: Cu_2O , CaTiO_3 e Cu_3TiO_4 . A fibra CCTO_5, crescida à velocidade mais lenta de 5 mm/h, apresenta ainda uma diminuição mais acentuada das fases secundárias, estando presentes apenas o Cu_2O e o CaTiO_3 em proporções muito reduzidas. Denota-se então, que a diminuição da velocidade de crescimento conduz a diminuição significativa do número de fases secundárias presentes nas fibras.

Esta sequência de resultados permite afirmar que se diminuíssemos ainda mais a velocidade de crescimento encontrar-se-iam as condições termodinâmicas e cinéticas ideais que levariam ao desenvolvimento de um material monofásico.

Os valores dos parâmetros de rede das fibras crescidas por LFZ foram calculados utilizando o programa CELREF. Os resultados estão representados na tabela 2. Denota-se que o parâmetro de rede não varia significativamente de fibra para fibra.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros de rede das fibras de CCTO crescidas por LFZ.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)
CCTO_50	$7,3993 \pm 0,0031$
CCTO_20	$7,4003 \pm 0,0114$
CCTO_5	$7,4008 \pm 0,0127$

4.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A caracterização microestrutural foi realizada recorrendo à microscopia electrónica de varrimento. Estas observações foram realizadas em corte longitudinal e transversal em superfícies polidas para as fibras crescidas pela técnica LFZ e em superfície de fractura para as pastilhas. Em todas as amostras foi necessário depositar um filme fino de carbono na superfície para a tornar condutora.

As figuras 17 e 18 referentes às pastilhas sinterizadas, partindo dos pós preparados pelo método de reacção de estado-sólido e Pechini modificado, mostram uma estrutura bimodal constituída por um grande número de pequenos grãos e a presença de alguns grãos de tamanho superior.

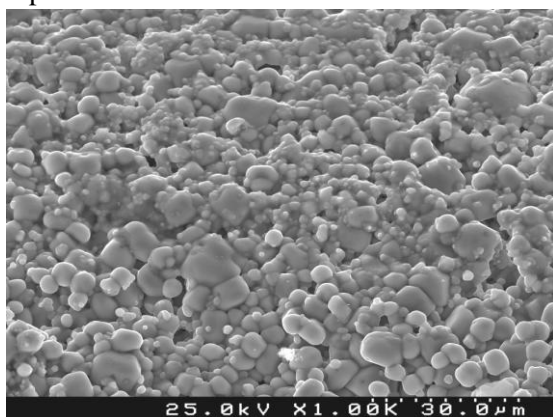


Figura 17 – Imagem SEM da amostra CCTO_ES.

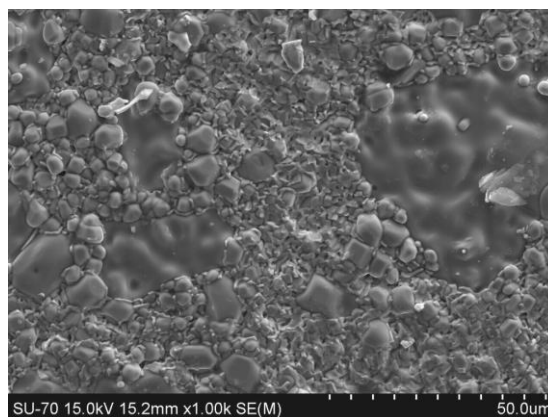


Figura 18 – Imagem SEM da amostra CCTO_PM.

As fotomicrografias evidenciam que a porosidade presente nas amostras é de natureza intergranular. Ambas as amostras apresentam fronteiras de grão e grãos bem definidos. No entanto a amostra CCTO_PM evidencia claramente um tamanho de grão maior relativamente ao CCTO_ES.

A figura 19 mostra a superfície longitudinal e transversal das fibras de CCTO crescidas pela técnica LFZ.

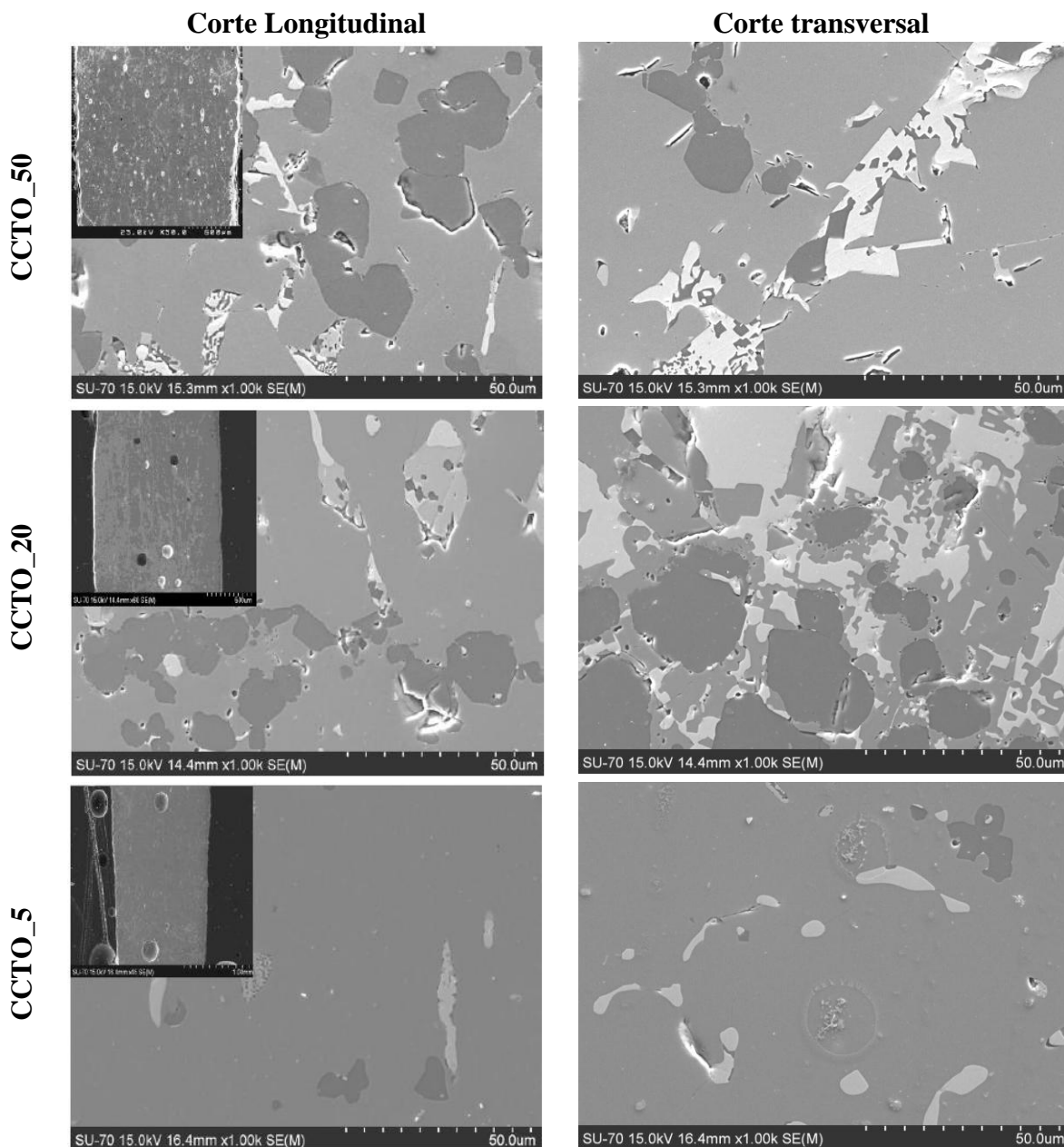


Figura 19 – Imagens SEM em corte longitudinal e transversal das fibras de CCTO crescidas por LFZ a diferentes velocidades.

As fotomicrografias revelam a natureza policristalina e polifásica das fibras, verificando-se, contudo, uma redução significativa do número de fases com a diminuição da velocidade de crescimento. De facto, na fibra CCTO_5 as fases secundárias são mesmo muito residuais.

Recorrendo ao sistema de análise química de EDS é possível verificar que a fase predominante, a matriz de cor acinzentada, é de facto o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para todas as fibras, como mostra o espectro da figura 20.

A análise química de EDS às fases secundárias permitiu comprovar o que já tinha sido observado na difracção de raios-X, isto é, a presença de fases ricas em Cu, Ti e Ca. A fase de cor mais escura evidencia a presença desses três elementos, enquanto as fases de cor mais clara apresentam apenas Cu e Ti que corresponde à fase de Cu_3TiO_4 .

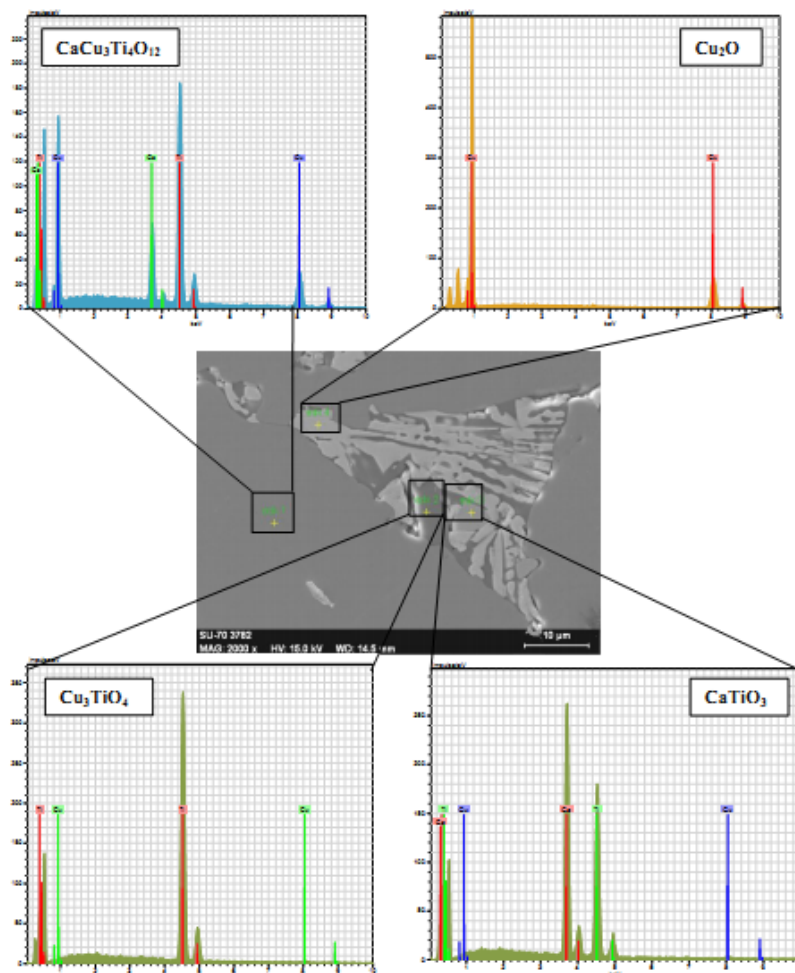


Figura 20 – Espectros de EDS típico das várias fases presentes nas fibras e respectiva foto da amostra CCTO_50

4.4. Medidas eléctricas e dieléctricas

4.4.1. Medidas eléctricas e dieléctricas à temperatura ambiente

A figura 21 mostra a dependência da parte real e imaginária da permissividade complexa com a frequência à temperatura ambiente, para as pastilhas de CCTO preparadas a partir dos pós obtidos pelos dois métodos (método de reacção de estado sólido e Pechini modificado). A análise da figura revela uma diferença de cerca de duas ordens de grandeza da constante dieléctrica entre as amostras preparadas partindo de pós sintetizados pelos métodos dois métodos. Estes resultados estão relacionados com a diferença do tamanho do grão nas duas pastilhas e o facto da amostra CCTO_ES ser mais heterogénea.

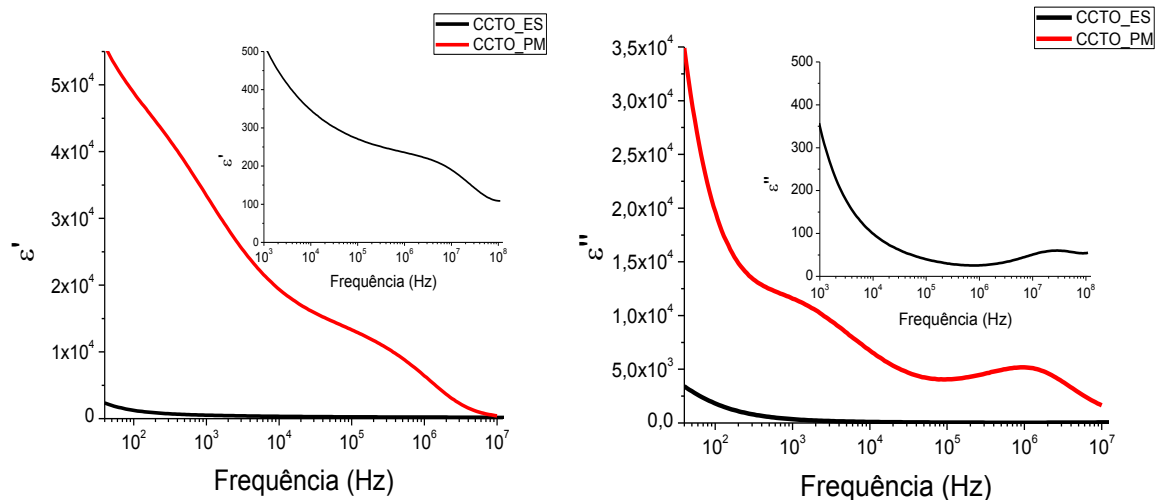


Figura 21 – Dependência da parte real e imaginária da permissividade complexa das amostras CCTO_ES e CCTO_PM à temperatura ambiente. O inset corresponde a uma ampliação dos gráficos das fibras de CCTO_ES.

Os valores elevados de ϵ' e ϵ'' a baixas frequências são devidos, no caso de ϵ' , à acumulação de carga na interface eléctrodo-amostra e no caso de ϵ'' ao movimento das cargas livres do material relacionadas com a condutividade dc. Através da análise das figuras detecta-se a presença de uma relaxação dieléctrica dado que a inflexão observada em ϵ' corresponde um máximo de ϵ'' .

A figura 22 mostra a dependência das perdas dieléctricas com a frequência à temperatura ambiente para as pastilhas de CCTO sintetizadas por métodos diferentes.

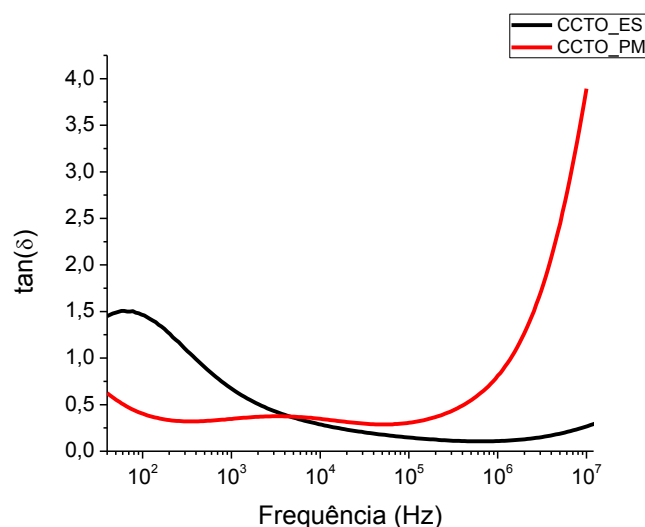


Figura 22 – Valor das perdas dieléctricas em função da frequência das amostras de CCTO_ES e CCTO_PM à temperatura ambiente.

A pastilha sintetizada pelo método de estado sólido apresenta valores de perdas dieléctricas bastante inferiores aos da pastilha sintetizada pelo método de Pechini modificado, a frequências superiores a 10^4 , atingindo um valor mínimo de 0,105 a 660 kHz. Este resultado é possivelmente consequência da maior homogeneidade desta amostra.

Face aos resultados obtidas nas pastilhas e dado que o objectivo primordial deste trabalho é a redução das perdas dieléctricas, e ao mesmo tempo manter um valor de constante dieléctrica

elevado, optou-se por crescer fibras provenientes da extrusão de pó preparado pelo método de reacção de estado sólido.

Para as fibras crescidas por LFZ fez-se uma caracterização das propriedades eléctricas análoga à das pastilhas. A figura 23 mostra a dependência da constante dieléctrica com a frequência à temperatura ambiente para as fibras de CCTO crescidas a velocidades diferentes.

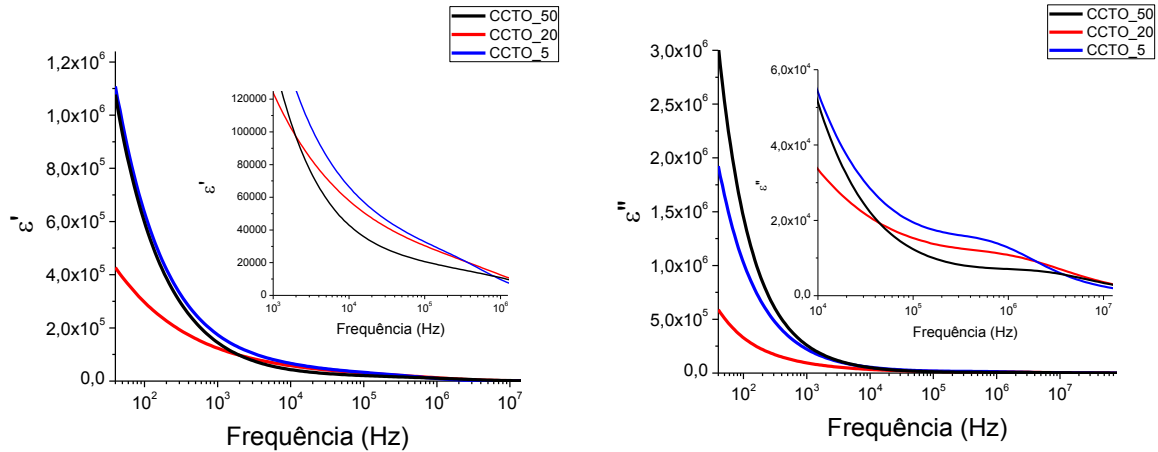


Figura 23 – Dependência de ϵ' e ϵ'' em função da frequência à temperatura ambiente, das amostras de CCTO crescidas por LFZ.

De modo análogo ao das pastilhas, as fibras crescidas por LFZ também apresentam valores elevados de ϵ' e ϵ'' a baixas frequências. Estes valores sofrem uma redução significativa para valores superiores de frequência. Assim, optou-se por se evidenciar no inset da figura 23 a gama de frequências que tem mais interesse para este estudo e onde os efeitos dos eléctrodos não se fazem sentir. Estes gráficos mostram que há um aumento da parte real e imaginária da constante dieléctrica com a diminuição da velocidade de crescimento da fibra. De facto, a amostra CCTO_50 tem valores inferiores para ambos as grandezas, sendo a amostra CCTO_5 a que tem valores mais elevados. Estes resultados poderão estar relacionado com a presença de uma menor quantidade de segundas fases nas fibras crescidas a velocidades mais lentas e também um menor número de fronteiras de grão, já que há um aumento significativo do grão com a diminuição da velocidade de crescimento. Contudo, apesar da amostra de CCTO_5 ter valores superiores de constante dieléctrica, relativamente aos das restantes amostras, esta apresenta valores de perdas dieléctricas superiores, sobretudo na região de maiores frequências, como se mostra na figura 24.

Excluindo os valores das perdas dieléctricas para frequência inferiores a 10^5 Hz, onde a condutividade dc tem uma influência muito grande, denota-se uma coerência com as velocidades de crescimento. Verifica-se um aumento significativo da $\tan(\delta)$ na região das MHz, que coincide com a presença de uma relaxação visualizada na figura 17. De salientar que os valores da $\tan(\delta)$ são superiores aos das pastilhas para quase toda a gama de frequências, devido à redução do número de fronteiras de grão que constitui a parte resistiva deste material.

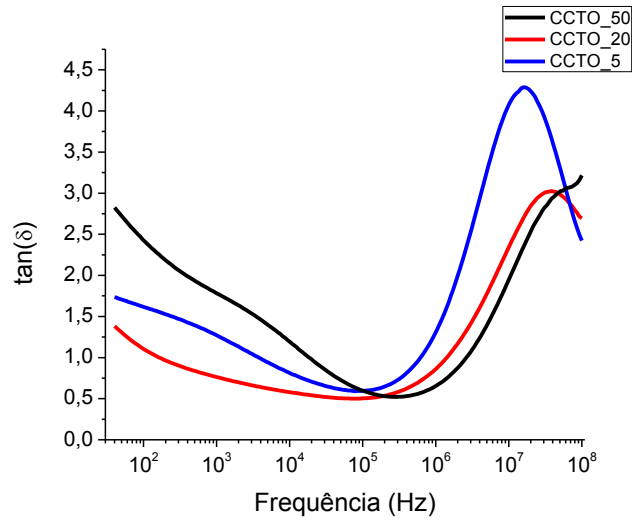


Figura 24 – Valor das perdas dielétricas em função da frequência à temperatura ambiente, das amostras de CCTO crescidas por LFZ.

Na figura 25, correspondente à representação de Cole-Cole das fibras crescidas por LFZ, denota-se a presença de um semicírculo para todas as fibras, comprovando assim a existência de uma relaxação nos gráficos da permissividade complexa.

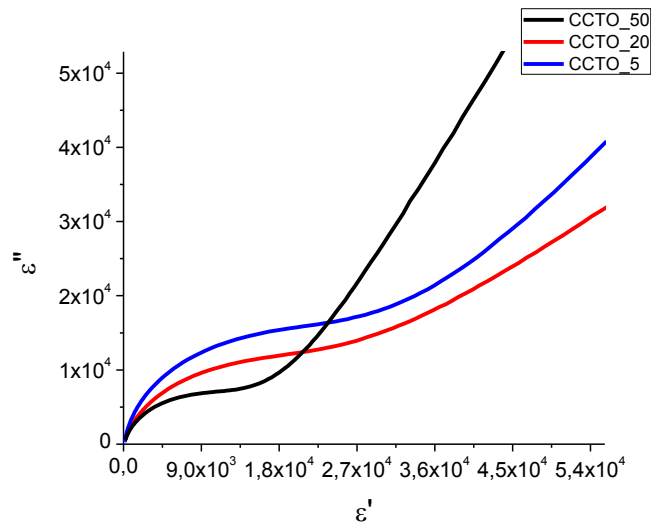


Figura 25 – Representação de Cole-Cole das amostras de CCTO crescidas por LFZ.

A representação de Cole-Cole demonstra a presença de semicírculos não centrados sobre o eixo de ϵ' , sendo necessário recorrer à equação 5 para viabilizar o cálculo dos parâmetros de relaxação. Na tabela 3 encontram-se os valores obtidos referentes aos parâmetros de relaxação resultantes do ajuste dos dados experimentais à função Cole-Cole. Os resultados mostram que a força dielétrica ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento, o que se deve a uma diminuição da quantidade de fases secundárias e a um aumento do tamanho dos cristais, como se observou nas imagens de SEM. Os valores do ângulo de descentragem Φ , está relacionado com α , através da seguinte equação:

$$\Phi = \alpha \frac{\pi}{2} \quad (27)$$

Quando os resultados do ângulo de descentragem estão próximos de zero, significa que o semicírculo está praticamente centrado no eixo dos ϵ' , o que se verifica nos resultados das fibras de CCTO.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de relaxação das fibras de CCTO crescidas por LFZ.

Amostras	$\epsilon_s - \epsilon_\infty (10^3)$	$\phi(^{\circ})$	$f_r(\text{MHz})$
CCTO_50	15,948	0,913	3853,10
CCTO_20	28,492	1,034	2972,75
CCTO_5	37,037	0,949	698,29

Dado o interesse deste material para aplicação na região das microondas, foram realizadas medidas dieléctricas a altas frequências (2,7 GHz), para as fibras crescidas por LFZ, usando o método da cavidade (Rubinger 2007). Para a realização destas medidas foi necessário utilizar um provete de teflon com dimensões idênticas às fibras para servir como amostra de referência. Os resultados obtidos estão presentes na tabela 4.

Tabela 4 – Valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan(\delta)$ à frequência de 2,7 GHz, das amostras de CCTO crescidas por LFZ.

Amostras	ϵ'	ϵ''	$\tan(\delta)$
CCTO_50	27,0	0,9	0,033
CCTO_20	29,0	0,9	0,031
CCTO_5	38,0	0,9	0,024

Os resultados obtidos mostram que, mesmo nesta região de frequências, há uma dependência da constante dieléctrica com a velocidade de crescimento. De facto, a fibra CCTO_5 continua a ser aquela que apresenta valores superiores de ϵ' , como seria de esperar, dada a melhor qualidade cristalina das fibras crescidas a menor velocidade. Quanto aos valores de ϵ'' , os resultados são todos iguais. Contudo, é importante salientar que este resultado deve ser analisado com cuidado, uma vez que é sabido que o método da cavidade não é muito sensível a este tipo de medida (Rubinger 2007).

4.4.2. Medidas eléctricas e dieléctricas a temperatura variável

As medidas eléctricas e dieléctricas a temperatura variável foram realizadas num criostato de banho numa gama de temperaturas compreendidas entre 100 K e 360 K.

Os resultados obtidos através da caracterização eléctrica e dieléctrica das fibras de CCTO crescidas por LFZ, demonstram que a relação observada à temperatura ambiente entre os valores obtidos da componente real e imaginária da permissividade complexa e as velocidades de crescimento das fibras, se verifica também na gama de temperaturas estudada. Assim, a fibra crescida a menor velocidade, CCTO_5, é aquela que apresenta valores de ϵ' e ϵ'' mais elevados.

A figura 26 representa o comportamento dieléctrico das fibras à temperatura de 200 K. As medidas eléctricas evidenciam que a relaxação na região dos MHz tende a deslocar-se para valores de frequência mais elevados, com o aumento da temperatura, o que se deve a uma maior facilidade dos dipolos acompanharem o campo eléctrico externo aplicado.

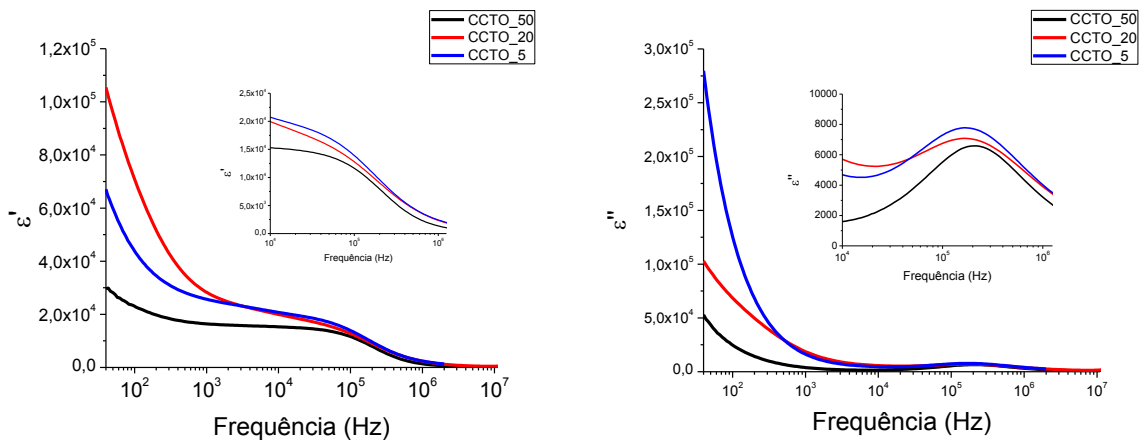


Figura 26 – Dependência da componente real (ϵ') e complexa (ϵ'') da permissividade em função da frequência das fibras de CCTO crescidas por LFZ à temperatura de 200K.

A coerência obtida à temperatura ambiente entre as velocidades de crescimento e os valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan(\delta)$ mantém-se durante a gama de temperatura estudada.

Efectuou-se ainda o estudo do comportamento da impedância complexa, recorrendo a representações de Nyquist, para temperaturas compreendidas entre 100 e 350 K.

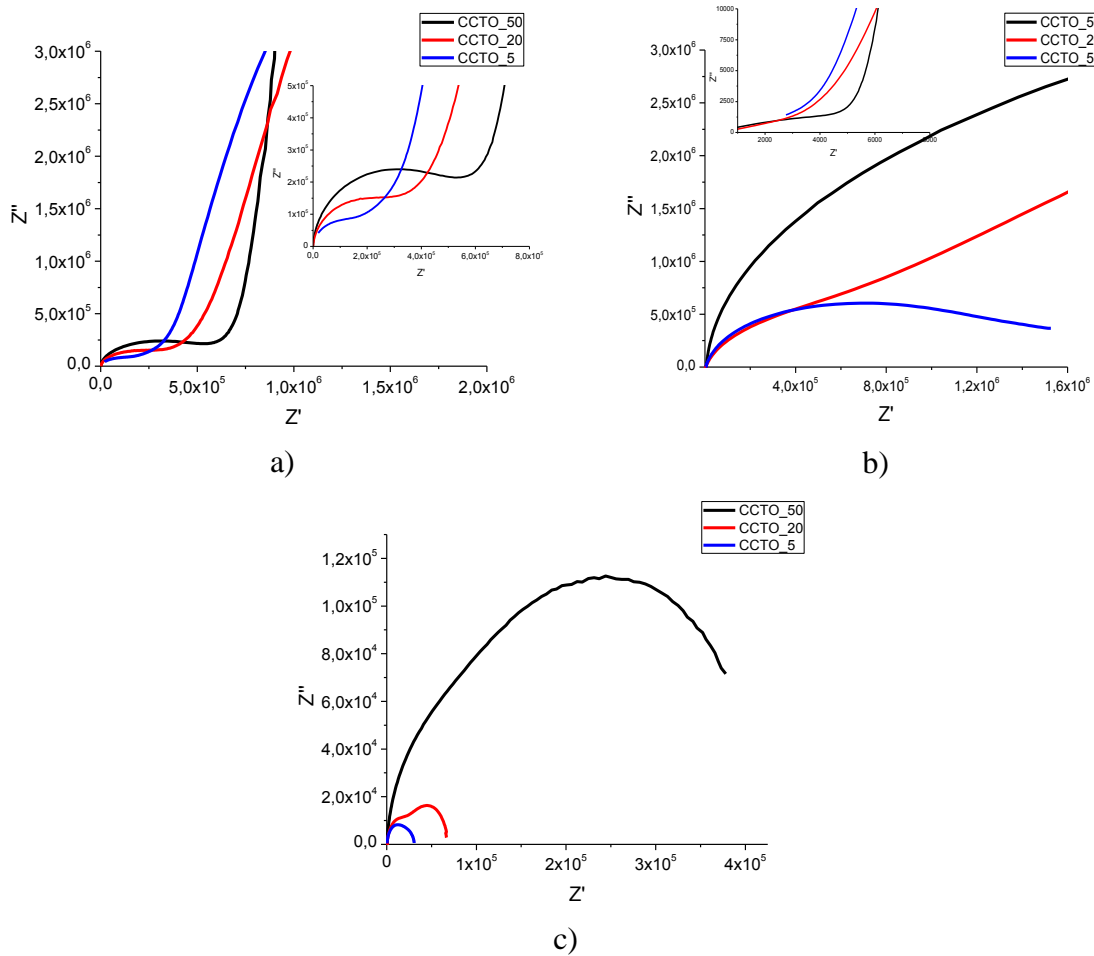


Figura 27 – Representação de Nyquist a 100 K (a), 200 K (b) e a 350 K (c) das fibras de CCTO crescidas por LFZ.

A figura 27 a) evidencia a presença de um semicírculo normalmente associado ao comportamento do grão, e o início de um segundo semicírculo relativo ao comportamento das fronteiras de grão. Com o aumento da temperatura e mantendo a gama de frequências constante, o semicírculo associado ao grão deixa de se observar e a presença de um terceiro semicírculo torna-se visível, sendo este último associado à interface amostra/eléctrodo. Na figura 27c) visualizam-se dois semicírculos assimétricos, o da esquerda está associado às fronteiras de grão e o da direita à interface amostra/eléctrodo

A partir das representações dos gráficos de Nyquist da impedância complexa foram calculadas as energias de activação, fazendo um ajuste do gráfico de Z' versus Z'' usando a seguinte função de Cole-Cole:

$$Z^*(\omega) = R_g + \frac{R_{fg}}{1 + (i\omega\tau_{fg})^{1-\alpha_{fg}}} \quad (28)$$

onde R_g e R_{fg} designam a resistência dos grãos e das fronteiras de grão, respectivamente. Uma vez determinado o valor de R_g para várias temperaturas faz-se a representação gráfica de $\ln(\sigma_g)$ em função de $1000/T$, obtendo-se o valor da energia de activação a partir do declive da curva. Este procedimento foi adoptado pelo facto de os materiais dieléctricos seguirem, para a condutividade, a lei, $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$. A tabela mostra os valores das energias de activação obtidos e os respectivos erros.

Tabela 5 – Valor das energias de activação das fibras de CCTO crescidas por LFZ e o respectivo erro.

Amostras	Ea(eV)	Erro(eV)
CCTO_50	0,070	0,002
CCTO_20	0,076	0,005
CCTO_5	0,083	0,009

Efectuaram-se também, medidas da condutividade dc ao longo da temperatura para as fibras de CCTO como se pode visualizar na figura 28.

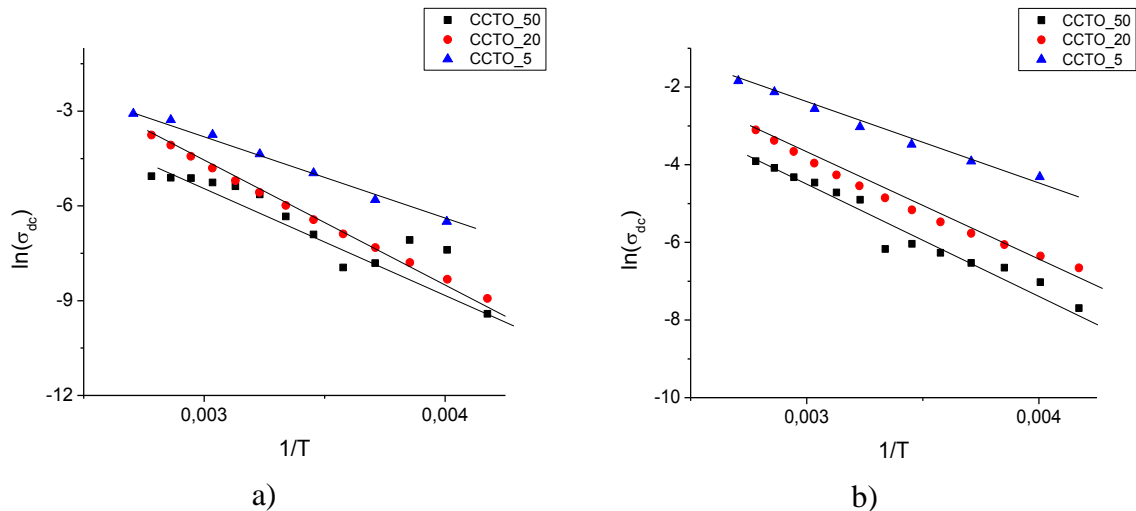


Figura 28 - Dependência do logaritmo da condutividade dc com o inverso da temperatura para as fibras de CCTO. A figura a) corresponde a uma tensão fixa de 0,5 V e a figura b) a uma tensão de 2,5 V.

Os gráficos da condutividade dc demonstram que a fibra CCTO_5 é mais condutora que as restantes, o que se verifica para todas as tensões aplicadas. No entanto a diferença de valores de condutividade dc entre as amostras aumenta com o aumento da tensão aplicada.

Os valores das energias de activação calculados a partir do declive destes gráficos estão representados na tabela seguinte. Os valores obtidos para as energias de activação dc são francamente superiores aos calculados para as energias de activação ac (tabela 6) para a mesma gama de temperaturas (210 a 360 K).

Tabela 6 - Valores das energias de activação dc, a uma tensão de 2.5 V, e os respectivos erros.

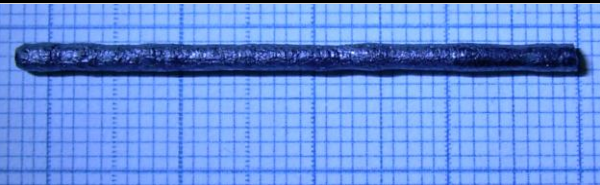
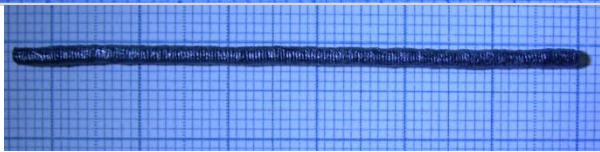
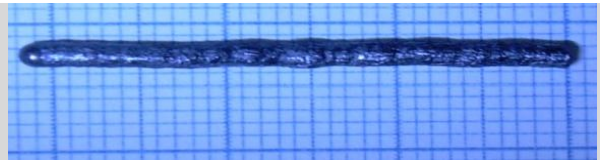
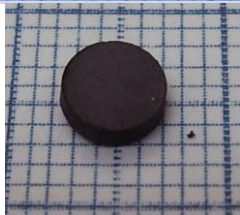

Amostras	Ea dc(eV)	Erro(eV)
CCTO_50	0,233	0,012
CCTO_20	0,221	0,007
CCTO_5	0,138	0,009

Capítulo 5 - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$

5.1 Amostras em estudo

Para estudar o efeito da substituição do Ti por Mn nas propriedades dieléctricas deste sistema, fez-se um estudo análogo ao apresentado no capítulo anterior, onde se cresceram fibras a três velocidades (5 mm/h, 20 mm/h e 50 mm/h) pela técnica de LFZ e sintetizaram-se pastilhas a partir de pós preparados pelo método de Pechini modificado e de reacção de estado sólido.

Tabela 7 – Representação das amostras de CCTMnO, a sua designação e imagem.

Amostra	Designação	Imagem da amostra
Fibra crescida a 5mm/h	CCTMnO_5	
Fibra crescida a 20mm/h	CCTMnO_20	
Fibra crescida a 50mm/h	CCTMnO_50	
Pastilha sintetizada pelo método estado sólido	CCTMnO_ES	
Pastilha sintetizada pelo método Pechini modificado	CCTMnO_PM	

O processo de crescimento das fibras de CCTMnO foi similar ao das fibras de CCTO. Usou-se uma relação de 2 entre a velocidade de crescimento e a velocidade de alimentação e os precursores foram rodados a $\omega_s = 6$ rpm e $\omega_i = 5$ rpm. A única diferença entre o crescimento de fibras de CCTO e CCTMnO é a potência necessária para fundir o material. Apesar de a quantidade de Mn ser minoritária denotou-se a necessidade de diminuir a potência para valores rondado os 18 W. Efectuou-se de modo análogo ao capítulo anterior o pré-crescimento de fibras a 100 mm/h que serviram de precursores às restantes fibras crescidas a velocidades inferiores.

5.2. Difracção de raios -X

Com o intuito de estudar o composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.76}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_{12}$ realizou-se uma análise fásica através de difracção de raios-X ao pó, às pastilhas e às fibras crescidas por LFZ. Os difractogramas das pastilhas e do pó, apresentam os máximos associados ao CCTO como evidencia a figura 29. Contudo, os difractogramas referente aos pós preparados pelo método de reacção de estado sólido e pelo método Pechini modificado, apresentam também os máximos correspondentes a uma fase secundária, a fase de CaTiO_3 . No caso das pastilhas a presença de uma fase secundária de CuO é também evidenciada. De salientar que segundo uma análise detalhada dos resultados da difracção de raios-X efectuada, não se detectou a presença de nenhuma fase com Mn, para além da fase de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

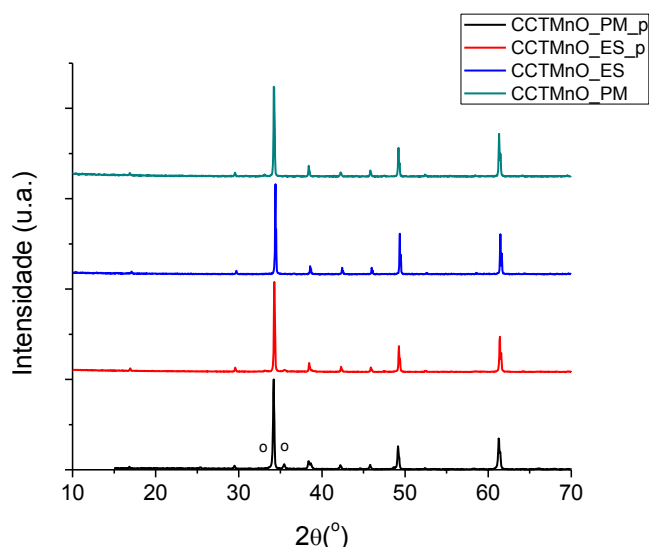


Figura 29 – Difractogramas das amostras de CCTMnO. A fase secundária CaTiO_3 é representada por (o)

Na figura 30 visualizam-se os difractogramas referentes às fibras de CCTMnO crescidas por LFZ. Os difractogramas das fibras crescidas por LFZ apresentam como fase principal o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A fibra crescida a maior velocidade (CCTMnO_50) apresenta como fases secundárias, Cu_2O , Cu_3TiO_4 e Mn_2O_3 . As mesmas fases encontram-se presentes na fibra crescida a 20 mm/h (CCTMnO_20), enquanto a fibra crescida a 5 mm/h (CCTMnO_5) apresenta apenas uma fase secundária, CaTiO_3 .

Os valores dos parâmetros de rede foram calculados de modo análogo ao das fibras de CCTO verificando que apenas a fibra CCTMnO_5 apresenta um valor de parâmetro de rede ligeiramente diferente das restantes fibras. Este resultado pode ser indicativo da presença de maior quantidade de Mn na rede do CCTO, já que se observa um aumento do parâmetro de rede exactamente na fibra crescida à velocidade mais lenta. Crescimentos mais lentos criam condições cinéticas mais favoráveis para a incorporação do Mn na rede.

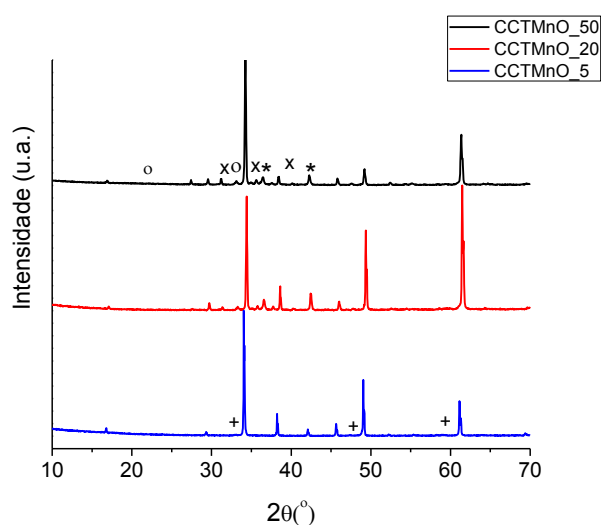


Figura 30 – Difractogramas das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ. Fases secundárias: Cu_2O (*), Cu_3TiO_4 (*), Mn_2O_3 (o) e CaTiO_3 (+).

Tabela 8 – Valores dos parâmetros de rede, a , calculados das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)
CCTMnO_50	$7,4056 \pm 0,0102$
CCTMnO_20	$7,3832 \pm 0,0113$
CCTMnO_5	$7,4320 \pm 0,0241$

5.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A caracterização microestrutural das amostras de CCTMnO por microscopia electrónica de varrimento mostrou que o tamanho de grão das pastilhas obtidas pelo pó preparado pelo método de Pechini modificado é significativamente maior do que o obtido pelo método convencional de estado-sólido. Este resultado é possivelmente consequência da maior reactividade do pó obtido pelo método de Pechini modificado que conduz a um aumento do tamanho de grão durante o processo de sinterização.

As imagens SEM demonstram também que a amostra CCTMnO_ES apresenta uma porosidade intergranular enquanto a amostra CCTMnO_PM evidencia uma porosidade intragranular.

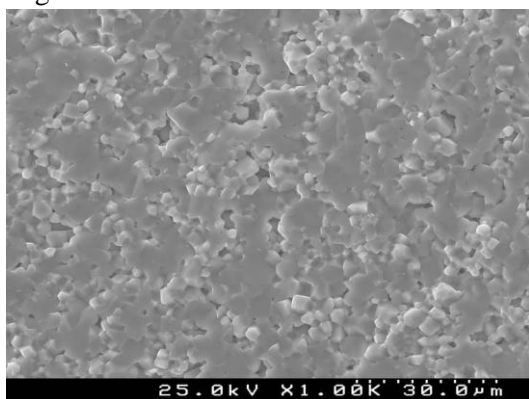


Figura 31 – Imagem SEM da amostra CCTMnO_ES.

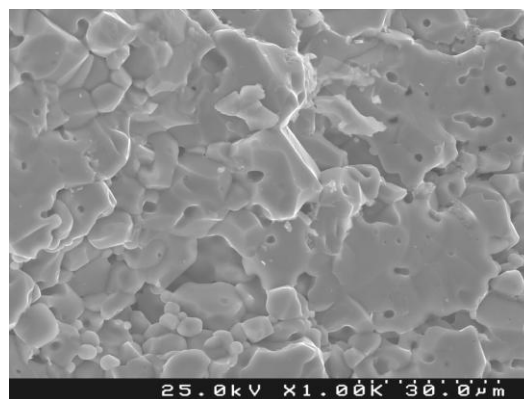


Figura 32 – Imagem SEM da amostra CCTMnO_PM.

A figura 33 mostra a superfície longitudinal e transversal das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

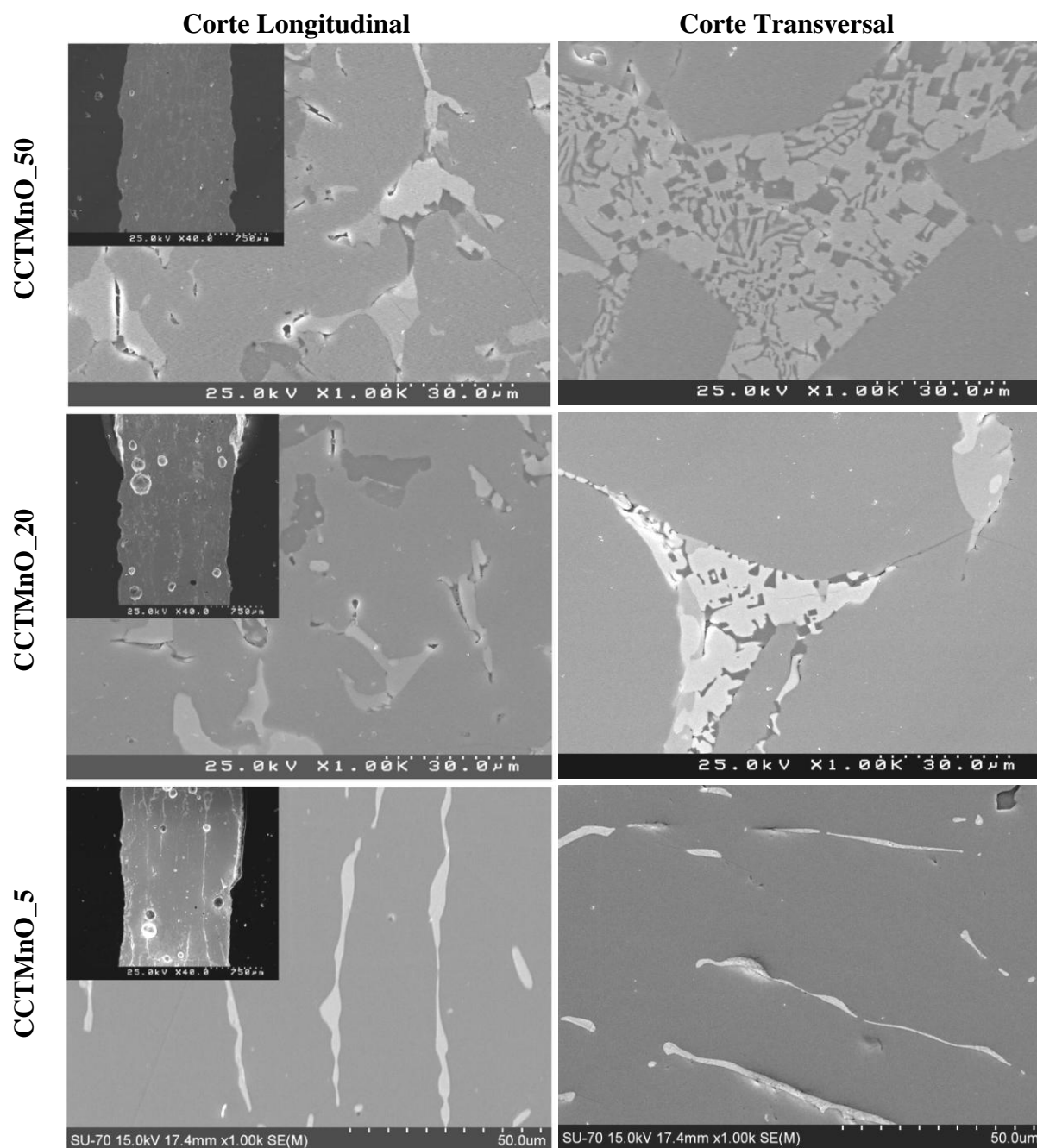


Figura 33 – Imagens SEM em corte longitudinal e transversal das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

As imagens SEM comprovam os resultados observados por difracção de raios X, ou seja, uma diminuição do número de fases com a diminuição da velocidade de crescimento, de modo análogo ao observado nas fibras de CCTO.

As fotomicrografias de menor ampliação das secções longitudinais das fibras e muito e particular a da fibra crescida a 5 mm/h, CCTMnO_5, mostram o crescimento preferencial dos

cristais da matriz ao longo do eixo da fibra. Este tipo de crescimento é típico da técnica de fusão de zona com laser e está associado ao elevado gradiente térmico que existe na interface de solidificação. A presença das fases secundárias é bem visível nos limites do grão (fase clara nas fotos da figura 33).

O EDS efectuado às amostras às fibras crescidas às velocidades extremas, CCTMnO_50 e CCTMnO_5, comprovam a presença das fases secundárias detectadas pelo DRX. Esta análise permite mostrar que o Mn está presente na matriz da fase maioritária, o que significa que o Mn entrou na rede do CCTO, como era pretendido.

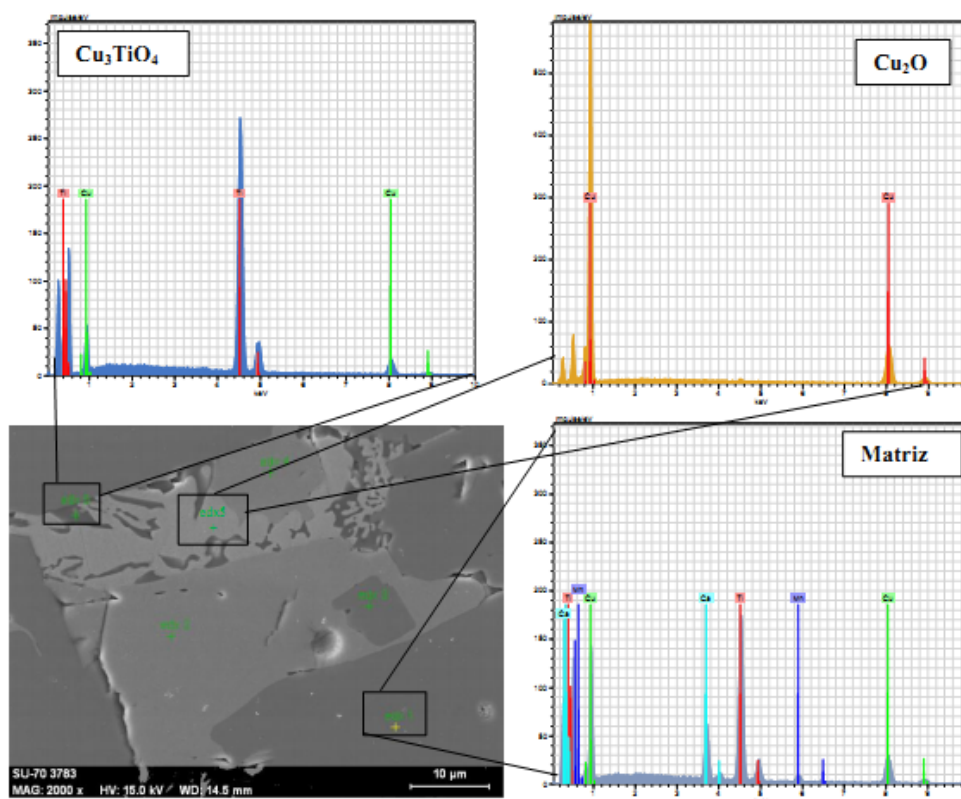


Figura 34 – Espectros de EDS típicos realizados às várias fases presentes na fibra de CCTMnO_50.

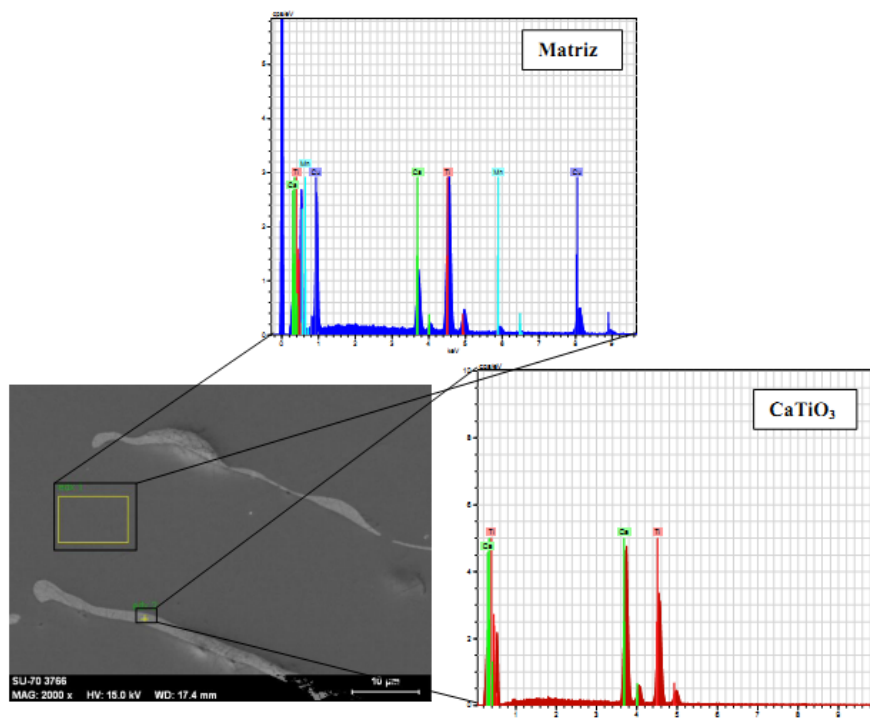


Figura 35 – Espectros de EDS típicos realizados às várias fases presentes na fibra de CCTMnO_5

5.4. Medidas eléctricas e dieléctricas à temperatura ambiente

A figura 36 mostra a dependência da parte real e imaginária da permitividade complexa com a frequência à temperatura ambiente para as pastilhas de CCTMnO. Os resultados mostram uma diferença de cerca de duas ordens de grandeza nos valores de ϵ' e ϵ'' para as amostras preparadas a partir dos dois tipos de pós, sendo os resultados mais elevados obtidos nas amostras preparadas pelo método Pechini modificado, o que possivelmente está relacionado com o maior tamanho de grão destas amostras, que faz reduzir o número de fronteiras de grão.

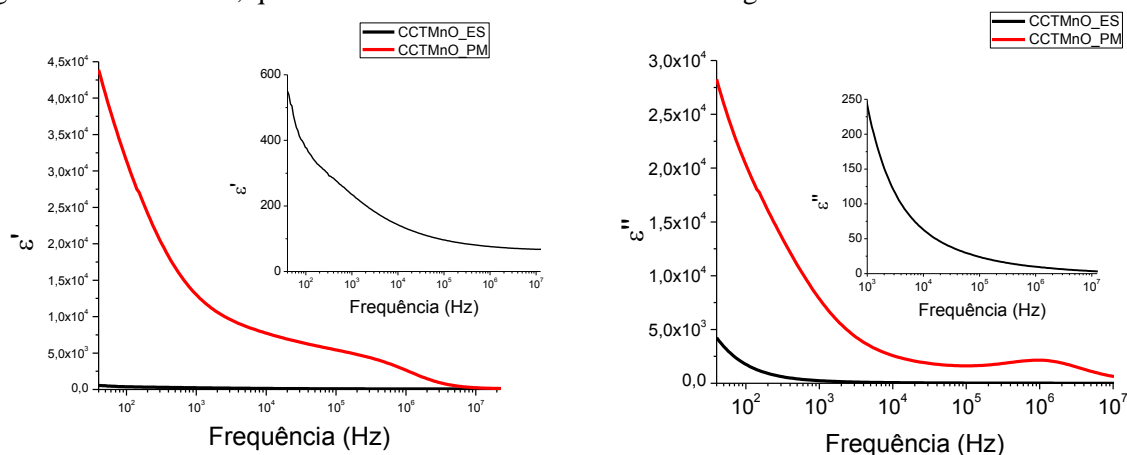


Figura 36 – Dependência da componente real e imaginária da permitividade complexa em função da frequência, das pastilhas de CCTMnO preparadas por métodos diferentes.

Analisando os dados obtidos para a amostra CCTMnO_PM, evidencia-se a presença de uma relaxação dieléctrica na região dos MHz, dado que a um máximo em ϵ'' corresponde um degrau de

ϵ' . Para uma melhor visualização dos dados obtidos para a amostra CCTMnO_ES, ajustou-se a gama de frequências, concluindo que não se visualiza qualquer tipo de relaxação dielétrica ao longo da gama de frequências estudada.

A figura 37 mostra a dependência da $\tan(\delta)$ em função da frequência, à temperatura ambiente, das amostras cerâmicas de CCTMnO preparadas por métodos distintos.

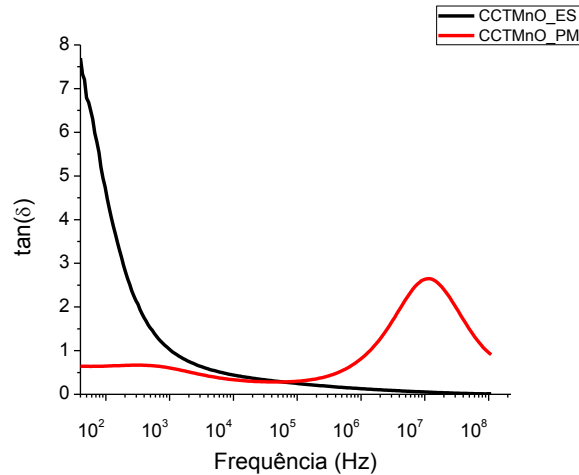


Figura 37 – Valor de $\tan(\delta)$ em função da frequência, das pastilhas de CCTMnO à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos de $\tan(\delta)$ mostram que para frequências compreendidas entre 10^2 e 10^5 Hz, a amostra preparada por método de reacção de estado sólido (CCTMnO_ES) apresenta valores bastante elevados de perdas dielétricas, enquanto a amostra preparada por método Pechini modificado (CCTMnO_PM) mantém um valor próximo de 0,5. Na restante gama de frequências (10^5 a 10^8 Hz) a situação inverte-se, apresentando a amostra CCTMnO_ES valores de $\tan(\delta)$ próximos de 0,01 para a frequência de 94 MHz, que são considerados muito baixos. Face a este resultados, optou-se por crescer as fibras de CCTMnO preparas pelo método de reacção de estado sólido, dado que os valores de $\tan(\delta)$ são bastante inferiores. Efectuaram-se, então, as medidas eléctricas e dielétricas às fibras de CCTMnO crescidas por LFZ e obtiveram-se os resultados evidenciados na figura 38.

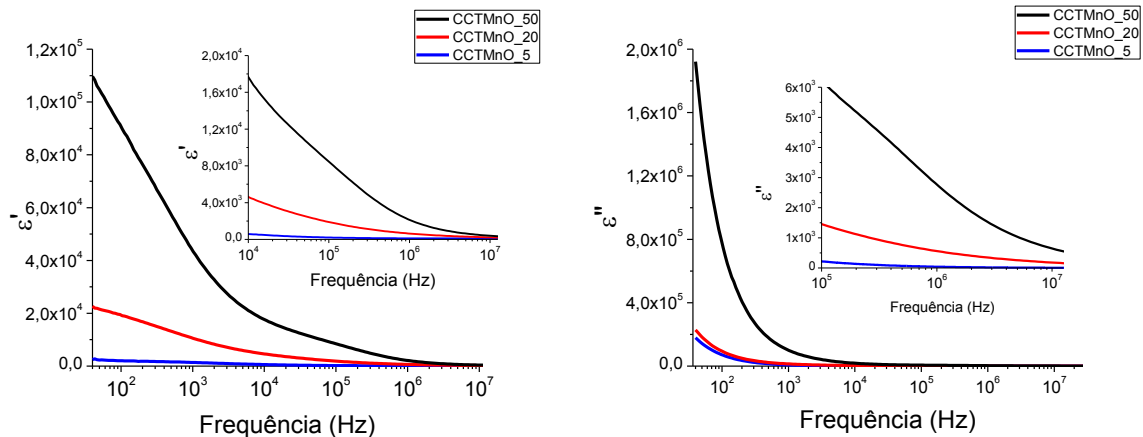


Figura 38 – Dependência da componente real e imaginária da permitividade complexa em função da frequência, das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A análise da figura 38 mostra que o valor da constante dielétrica aumenta com o aumento da velocidade de crescimento, apresentando a fibra crescida a 50mm/h os maiores valores de ϵ' e ϵ'' . No entanto, é de salientar que nenhuma das fibras apresenta relaxação dielétrica.

O gráfico da dependência da $\tan(\delta)$ com a frequência demonstra que para frequências inferiores a 10^5 Hz não existe uma relação clara entre as velocidades de crescimento com o valor das perdas dielétricas, apresentando todas as fibras valores muito próximos. Os valores das perdas dielétricas diminuem significativamente com o aumento da frequência para todas as fibras, exibindo a fibra CCTMnO_5, o valor mínimo de 0,01 a 744 MHz.

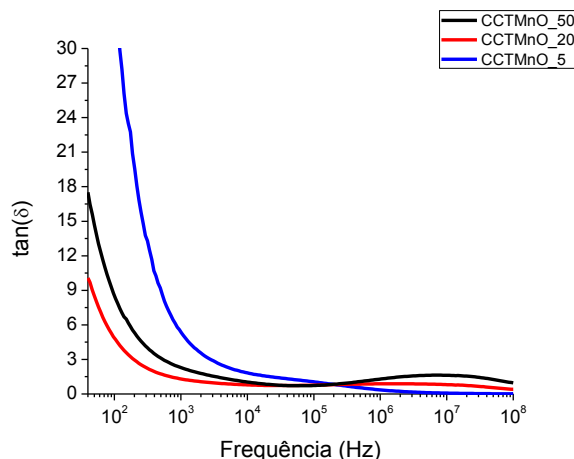


Figura 39 – Dependência das perdas dielétricas em função da frequência das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ, à temperatura ambiente.

As representações de Cole-Cole mostram que apenas é visível a presença de um semicírculo para as fibras CCTMnO_20 e CCTMnO_50. Estes resultados permitem comprovar a presença, não visível, de uma relaxação dielétrica nos gráficos da permissividade complexa.

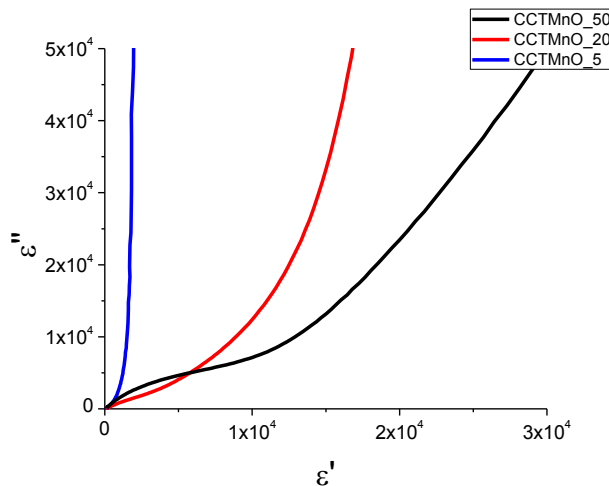


Figura 40 – Representação de Cole-Cole das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

No caso da fibra CCTMnO_5 é difícil a visualização com clareza do semicírculo, não se verificando, assim, uma relaxação dielétrica e impedindo, também, o cálculo do valor dos parâmetros de relaxação. Os resultados das restantes fibras estão presentes na tabela 9.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros de relaxação das fibras de CCTMnO.

Amostras	$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty (10^3)$	$\phi(^{\circ})$	$f_r(\text{MHz})$
CCTMnO_50	16,499	1,016	0,346
CCTMnO_20	18,529	1,189	310,32
CCTMnO_5			

As fibras de CCTMnO crescidas por LFZ também foram caracterizadas na região das altas frequências (2,7 GHz), usando o método da cavidade. Os resultados obtidos (tabela 10) mostram que não há uma grande diferença nos valores de ε' para as fibras crescidas a diferentes velocidades, havendo contudo uma certa tendência para a fibra crescida mais rapidamente apresentar menor valor.

Tabela 10 – Valores obtidos de ε' , ε'' e $\tan(\delta)$ à frequência de 2.7 GHz das amostras de CCTMnO crescidas por LFZ.

Amostras	ε'	ε''	$\tan(\delta)$
CCTMnO_50	28,0	1,8	0,064
CCTMnO_20	31,0	1,8	0,058
CCTMnO_5	31,0	1,8	0,058

5.5. Medidas eléctricas e dieléctricas a temperatura variável

Os resultados das propriedades dieléctricas a baixas temperaturas das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ, mostram que o valor da resistência é muito elevado (entre 10^6 e 10^9 Hz), estando nos limites de sensibilidade do aparelho de medida. Este efeito é mais visível na fibra crescida a menor velocidade, CCTMnO_5, o que significa que esta é mais resistiva que as restantes fibras crescidas a velocidades mais rápidas. Esse facto determina que a temperaturas compreendidas entre 100 e 220 K, se visualize a presença de muito ruído nos gráficos da permitividade complexa podendo mesmo inviabilizar, em alguns casos, uma análise dos mesmos. A figura 41 mostra a evolução dos valores da fibra CCTMnO_5 com o aumento da temperatura.

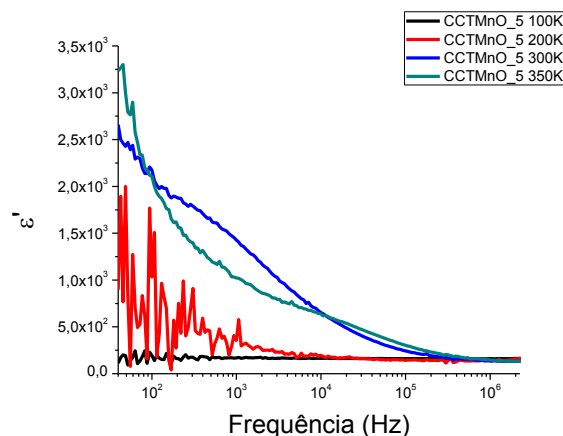


Figura 41 - Dependência de ε' em função da frequência para a amostra CCTMnO_5 às temperaturas de 100 K, 200 K, 300 K e 350 K.

Os gráficos da componente real e imaginária da permitividade complexa em função da frequência, evidenciam uma coerência entre os valores de ε' , ε'' e $\tan(\delta)$ e as velocidades de

crescimento das fibras, a qual se mantém ao longo da gama de temperaturas estudada. Na figura 42 visualiza-se a dependência de ϵ' e ϵ'' em função da frequência à temperatura de 100 K.

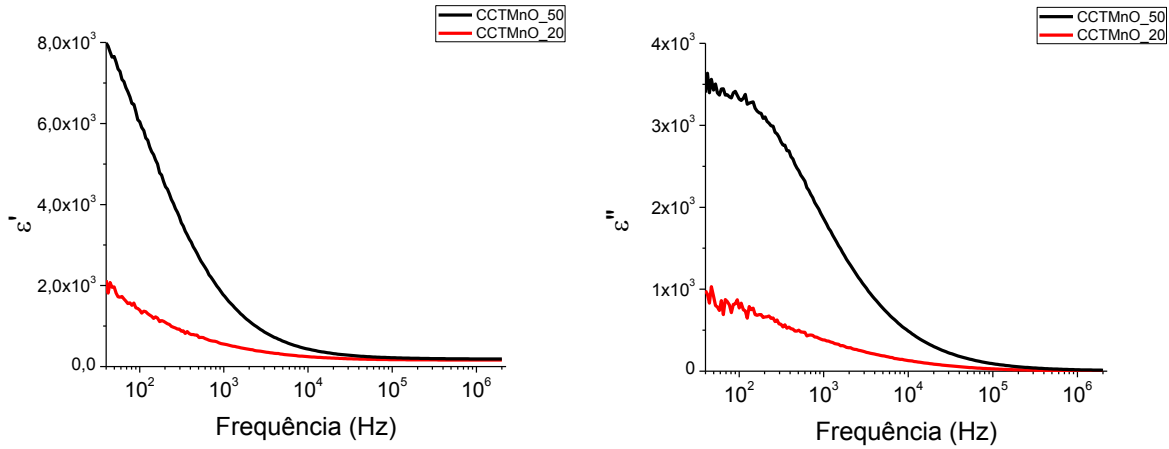


Figura 42 – Dependência da componente real e imaginária da permitividade complexa em função da frequência à temperatura de 100 K, das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

No gráfico de $\tan(\delta)$ em função da frequência à temperatura de 100 K, verifica-se que os valores das perdas dielétricas da fibra crescida a maior velocidade são superiores às restantes fibras, o que já se tinha verificado à temperatura ambiente.

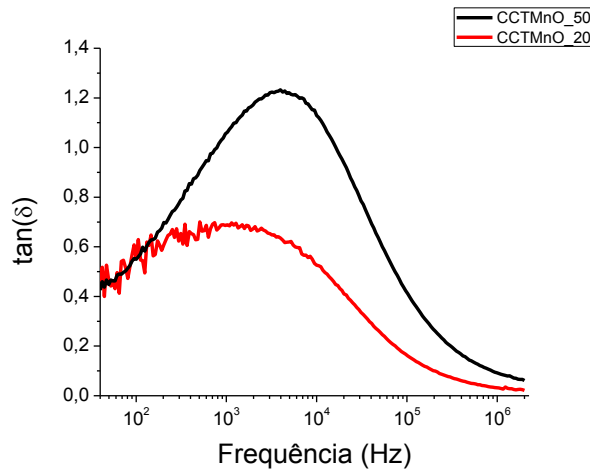


Figura 43 – Valores de $\tan(\delta)$ em função da frequência à temperatura de 100 K das amostras de CCTMnO crescidas por LFZ.

Com o objectivo de determinar as energias de activação, foram traçados as representações de Nyquist para todas as fibras crescidas por LFZ, como podemos visualizar na figura 44. Estes gráficos mostram novamente o problema associado à elevada resistividade da fibra crescida a 5 mm/h.

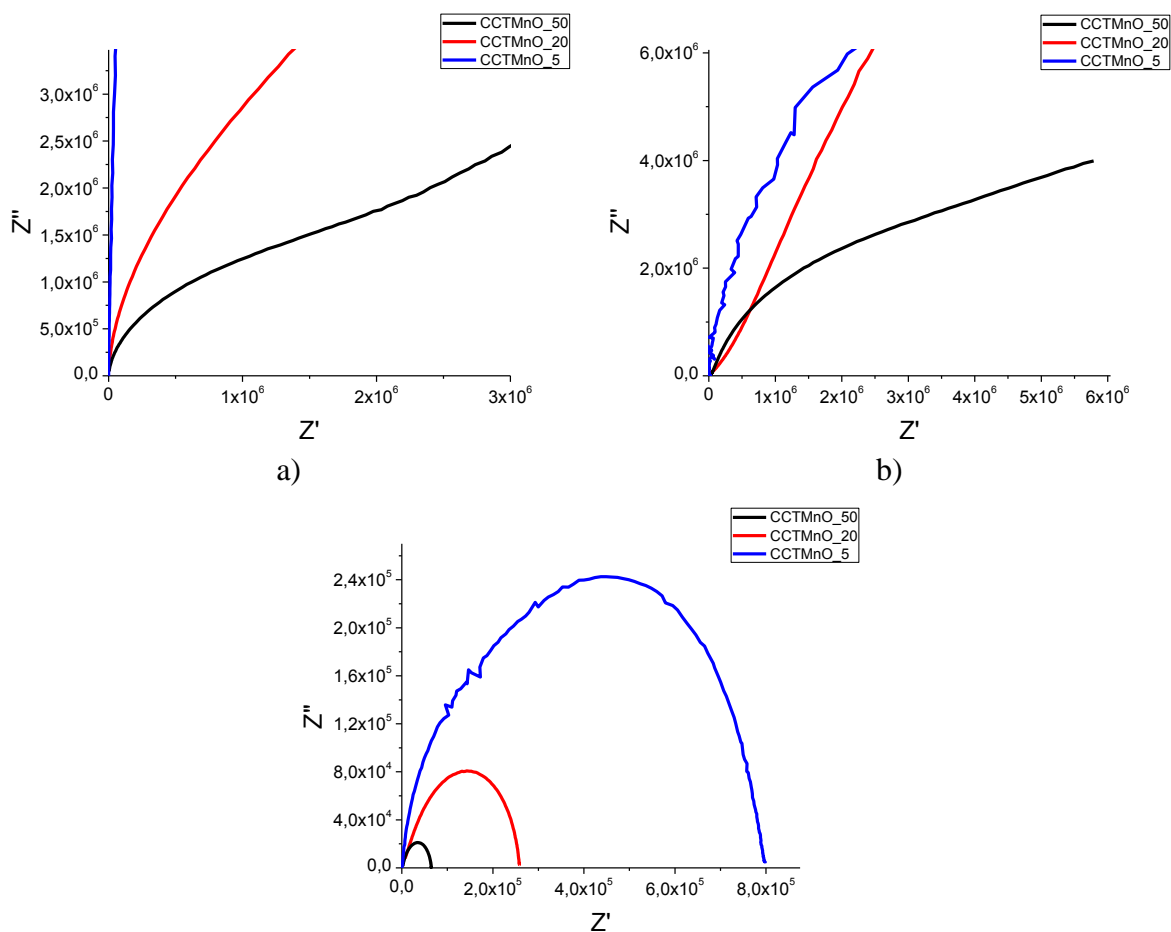


Figura 44 – Representações de Nyquist das fibras de CCTMnO: . a) T = 100 K, b) T = 200 K, c) T = 350 K.

As representações de Nyquist demonstram a presença dos semicírculos referentes à resposta do grão, às fronteiras de grão e à interface eléctrodo/amostra para as fibras CCTMnO_50 e CCTMnO_20. No caso da fibra CCTMnO_5, o semicírculo referente à resposta do grão é de difícil visualização dada a enorme quantidade de ruído detectada para baixas temperaturas (100 a 180 K). Não obstante, a temperaturas superiores a 220 K visualiza-se perfeitamente a presença dos restantes semicírculos.

De modo análogo ao capítulo anterior efectuámos os cálculos necessários para a determinação das energias de activação e os seus respectivos erros, das fibras crescidas por LFZ, como se pode visualizar na tabela 11

Tabela 11 – Valores das energias de activações e respectivo erro das fibras de CCTMnO crescidas por LFZ.

Amostras	Ea (eV)	Erro(eV)
CCTMnO_50	0,074	0,006
CCTMnO_20	0,051	0,001
CCTMnO_5	0,064	0,016

Efectuaram-se ainda as medidas da condutividade dc às fibras de CCTMnO, estando os resultados obtidos representados na figura 45.

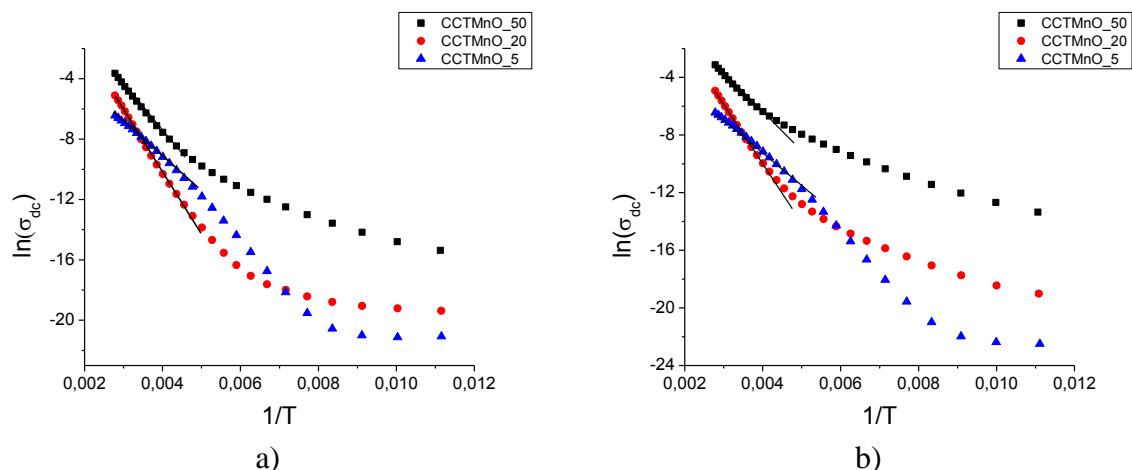


Figura 45 – Dependência do logaritmo da condutividade dc com o inverso da temperatura para as fibras de CCTMnO. A figura a) corresponde a uma tensão fixa de 0,5 V e a figura b) a uma tensão de 2,5 V

Nos gráficos da condutividade dc denota-se que tanto às temperaturas mais altas (300 a 350 K) como a temperaturas mais baixas (100 a 170 K) o valor da condutividade dc aumenta com o aumento da velocidade de crescimento. No entanto, estes resultados demonstram novamente que a amostra CCTMnO_5 tem um comportamento diferente das restantes fibras, o que poderá ser devido ao número reduzido de fases secundárias e, portanto, ao facto da sua microestrutura ser substancialmente diferente. Os valores das energias de activação calculados através dos gráficos da condutividade dc estão representados na tabela 12.

Tabela 12 – Valores das energias de activação das fibras de CCTMnO e o respectivo erro.

Amostras	Ea dc(eV)	Erro(eV)
CCTMnO_50	0,201	0,002
CCTMnO_20	0,328	0,003
CCTMnO_5	0,242	0,006

Os resultados das energias de activação dc mostram um aumento de uma ordem de grandeza quando comparados às energias de activação ac. Estes resultados estão relacionados com uma maior dificuldade de deslocação dos portadores de carga quando sujeitos a uma tensão dc.

Capítulo 6 – Discussão e conclusão

6.1 Comparação e discussão dos resultados

Este ponto tem como objectivo comparar e discutir os resultados obtidos no presente trabalho para os dois sistemas estudados $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$, em particular compreender o efeito da substituição parcial do titânio por manganês e as suas consequências nas propriedades físicas deste material dieléctrico.

O estudo realizado sobre o método de síntese dos pós precursores, que envolveu a preparação pelo método convencional de reacção de estado sólido e pelo método de Pechini modificado permitiu mostrar, por difracção de raios X, que as fases desenvolvidas são essencialmente as mesmas (figura 17 e 18 para o CCTO e figura 31 e 32 para o CCTMnO). Não obstante o mesmo desenvolvimento fásico a microestrutura das amostras após sinterização das mesmas a 1050°C durante 12h é substancialmente diferente. De facto, o método de Pechini modificado conduz a pós de menor granulometria e portanto mais reactivos, o que acelera o processo de sinterização [Pechini 1967, Carreño 2002]. Como consequência, estas amostras apresentam um tamanho de grão significativamente maior e uma porosidade intragranular.

Estas diferenças microestruturais revelaram-se determinantes das propriedades dieléctricas das amostras, como se pode ver na tabela 13. Com efeito, os resultados da permitividade complexa das pastilhas preparadas pelo método de Pechini modificado, mostram que os valores são duas ordens de grandeza superiores relativamente às preparadas pelo método de reacção de estado sólido, para ambos os compostos. Contudo, as pastilhas preparadas a partir de pós sintetizados pelo processo convencional de reacção de estado sólido revelaram perdas dieléctricas mais baixas para frequências na região dos MHz, a qual corresponde à região de interesse para este material. É de salientar que este resultado foi observado em ambas as composições estudadas, não obstante os valores de ϵ' e ϵ'' das pastilhas de CCTMnO serem inferiores aos do CCTO, como se pode visualizar, a título de exemplo, para a frequência de 10^5 Hz, na tabela 13.

Tabela 13 – Valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan(\delta)$ das pastilhas de CCTO e CCTMnO à frequência de 10^5 Hz. A última coluna evidencia o valor mínimo obtido de $\tan(\delta)$ e a respectiva frequência.

À frequência de 10^5 Hz				
Amostras	ϵ'	ϵ''	$\tan(\delta)$	Mínimo de $\tan\{\text{Pechini, 1967 \#36}\}(\delta)$
CCTO_PM	13325	4050	0,30	0,28 (47 KHz)
CCTO_ES	272	40	0,15	0,10 (660 KHz)
CCTMnO_PM	5460	1625	0,29	0,28 (49 KHz)
CCTMnO_ES	97	24	0,25	0,01 (81 MHz)

Face a estes resultados, seleccionou-se o método de preparação por reacção de estado sólido como o método de síntese para a preparação dos precursores a usar no crescimento das fibras por

fusão de zona com laser. É também importante referir que os resultados da permitividade complexa das pastilhas de CCTMnO provenientes de pó preparado pelo método de reacção de estado sólido estão de acordo com os resultados obtidos por Sakamaki *et al* (Sakamaki 2010).

O processo de crescimento das fibras por fusão de zona com laser para as duas composições revelou-se muito semelhante, sendo apenas necessário actuar ao nível da potência do laser. Em ambos os sistemas o número de segundas fases diminui com a diminuição da velocidade de crescimento, o que está de acordo com o esperado teoricamente, já que para velocidades mais lentas estamos mais próximos das condições de solidificação em equilíbrio. Isto explica porque razão as fibras crescidas a 5mm/h têm uma quantidade muito residual de fases secundárias, pois as condições cinéticas são muito mais favoráveis ao crescimento da fase que é termodinamicamente mais favorável neste sistema, a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. É por esta mesma razão que a fibra de CCTMnO_5 é aquela onde se observa um aumento mais significativo do parâmetro de rede ($7,4320 \pm 0,0241\text{nm}$), o que se deve ao facto de ter havido mais tempo durante o processo de cristalização para incorporar os iões de manganês na rede do CCTO. Este aumento do parâmetro de rede devido à incorporação do Mn tinha já sido observado por Makcharoen *et al* (Makcharoen 2009), aquando do estudo do efeito da percentagem de Mn nas propriedades dieléctricas de amostras cerâmicas de CCTO.

As diferenças entre os dois compostos adquire maior relevância nos resultados das fibras crescidas por LFZ, como se pode observar na tabela 14, onde se apresentam as propriedades dieléctricas para os dois compostos às diferentes velocidades de crescimento para a frequência de 10^5Hz . A maior diferença surge na ordem de grandeza dos valores da componente real e imaginária da permitividade complexa para os dois compostos. De facto, verifica-se que a introdução de Mn na rede do CCTO faz diminuir significativamente aqueles valores, tal como foi observado por Makcharoen *et al* (Makcharoen 2009). Também os resultados obtidos para frequências na região das microondas (determinados pelo método da cavidade a 2,7GHz, tabelas 4 e 10) mostram que a constante dieléctrica diminui nas fibras de CCTMnO.

Tabela 14 – Valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan(\delta)$, à temperatura ambiente, das fibras de CCTO e CCTMnO à frequência de 10^5Hz . A última coluna evidencia o valor mínimo obtido de $\tan(\delta)$ e a respectiva frequência.

À frequência de 10^5 Hz				
Amostras	ϵ'	ϵ''	$\tan(\delta)$	Mínimo de $\tan(\delta)$
CCTO_5	32930	19510	0,58	0,58 (78 KHz)
CCTO_20	30505	15775	0,52	0,52 (73 KHz)
CCTO_50	20749	11725	0,57	0,52 (275 KHz)
CCTMnO_5	208	220	1,06	0,016 (64 MHz)
CCTMnO_20	1900	1465	0,77	0,41 (92 MHz)
CCTMnO_50	8510	6254	0,73	0,71 (63 KHz)

Nas fibras de CCTO, a evolução dos valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan(\delta)$ com a velocidade de crescimento das fibras é a esperada, já que aumentam com a diminuição da velocidade, o que é atribuído à menor quantidade de segundas fases nas fibras crescidas mais lentamente. O mesmo não se verifica no CCTMnO, onde a fibra crescida a maior velocidade, CCTMnO_50, apresenta valores de ϵ' e ϵ'' superiores às fibras crescidas mais lentamente, não obstante estas apresentarem

menor quantidade de segundas fases. No entanto, o mesmo não se verifica para as perdas dielétricas como podemos ver na tabela 14. Esta diferença significativa pode ser explicada pela compensação de carga causada pela substituição de Mn por Ti, que resulta na redução da intensidade de polarização nas fronteiras de grão conduzindo a diminuição abrupta dos valores da constante dielétrica, como salienta Cai *et al* (Cai 2007).

Os resultados mostram também, que na região dos MHz as perdas dielétricas diminuem significativamente com a diminuição da velocidade de crescimento, para o caso do CCTMnO, alcançando um valor mínimo de $\tan(\delta)$ de 0,016 aos 64 MHz à temperatura ambiente na fibra CCTMnO_5, como se pode ver na figura 38. No entanto o valor da constante dielétrica também diminui bastante alcançando valores de 100 para a mesma frequência.

Os parâmetros de relaxação obtidos através das representações de Cole-Cole (figura 40) mostram que a força dielétrica aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento e que as fibras de CCTMnO apresentam valores inferiores de frequência de relaxação.

As representações de Nyquist das fibras de CCTO mostram uma diferença significativa entre os valores da resistência do grão e das fronteiras de grão, relativamente às fibras de CCTMnO, apresentando estas, valores superiores. Este resultado permite constatar que as fibras de CCTMnO crescidas por LFZ são mais resistivas que as fibras de CCTO. No entanto, os resultados obtidos, no caso do CCTO, mostram que a resistência das fronteiras de grão e do grão aumentam com o aumento da velocidade de crescimento, ocorrendo o inverso nas fibras de CCTMnO.

Na figura 46 está representada a evolução da condutividade dc em função do inverso da temperatura para as amostras de CCTO (Figura 46 a) e CCTMNO (figura 46 b) crescidas a 5 mm/h e a 50 mm/h, para várias tensões aplicadas. Os resultados obtidos permitem verificar que a condutividade varia com a tensão aplicada, com excepção da fibra de CCTMnO_5. A variação da condutividade para diferentes tensões aplicadas sugere um comportamento não óhmico dessas fibras. Ao contrário da fibra de CCTMnO_5 que apresenta os mesmos valores de condutividade a tensões diferentes, o que evidencia um comportamento óhmico. É de salientar que esta fibra é aquela que apresenta o maior desvio do parâmetro de rede face ao valor teórico da ficha JCPDS da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS Nº 72 5884) e para a qual se suspeita que a incorporação de Mn foi superior, dada a cinética de cristalização mais lenta. O comportamento óhmico poderá ser explicado pela diminuição da barreira de potencial nas fronteiras de grão devido à presença do Mn, tal como já tinha sido referido por Cai *et al.* (Cai 2007). O mesmo não se verifica nas restantes fibras dado que com o aumento da tensão aplicada o valor da condutividade dc também aumenta.

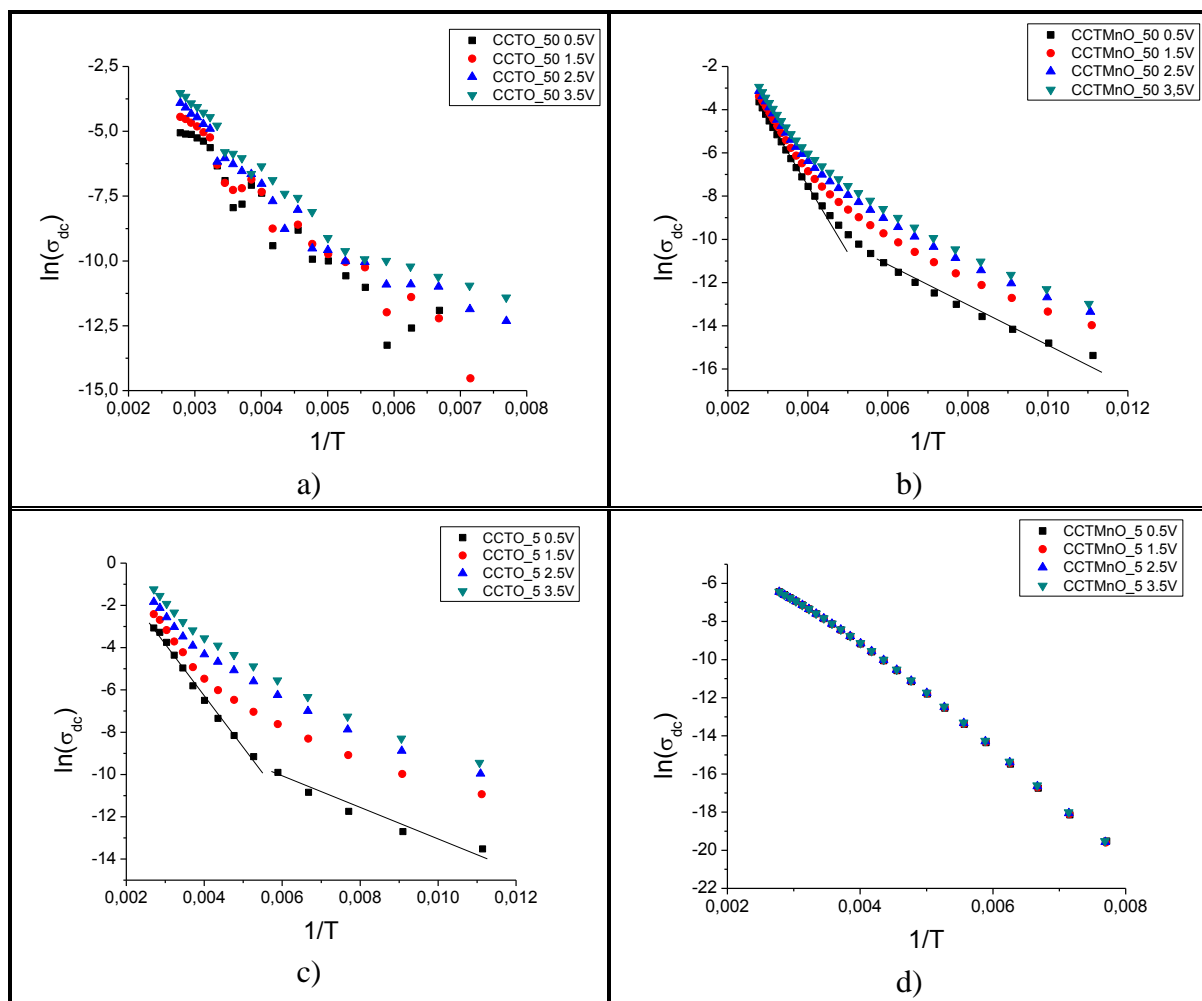


Figura 46 – Dependência do logaritmo da condutividade dc em função do inverso da temperatura das fibras de CCTO_50 (a), CCTMnO_50 (b), CCTO_5 (c), CCTMnO_5 (d), a uma tensão fixa de 0.5, 1.5, 2.5 e 3.5 V.

6.2 Conclusão

O trabalho realizado no âmbito desta dissertação teve como objectivo principal estudar o efeito da substituição parcial do manganês por titânio na rede do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). Este objectivo foi traçado na perspectiva de reduzir as perdas dieléctricas deste material, pois não obstante apresentar elevados valores de constante dieléctrica apresenta uma perda dieléctrica elevada, o que tem limitado a sua utilização em dispositivos electrónicos.

A realização deste trabalho permitiu concluir que a substituição parcial de Ti por Mn, não obstante de ser em quantidades reduzidas ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$), alterou significativamente o comportamento dieléctrico do CCTO, tanto em amostras sinterizadas como nas fibras crescidas por fusão de zona com laser.

A análise física efectuada às amostras sinterizadas revelou que além da fase de CCTO, outra fase secundária está presente, o CaTiO_3 para as amostras de CCTO, e CuO para as amostras de CCTMnO. A caracterização microestrutural revelou um tamanho do grão maior nas amostras sintetizadas a partir do pó preparado pelo método Pechini modificado, como resultado da maior reactividade deste pó. Como consequência estas amostras exibem valores superiores de constante dieléctrica mas também maiores perdas dieléctricas. A introdução do Mn nas pastilhas fez baixar

substancialmente o valor da constante dielétrica, no entanto, a pastilha sintetizada a partir de pó preparado pelo método de reacção de estado sólido apresenta valores de perdas dielétricas inferiores a 0,05 (atingindo um mínimo de 0,01, à frequência de 81 MHz), mantendo um valor de constante dielétrica próximo dos 70, na gama de frequência dos MHz e à temperatura ambiente.

Face aos resultados obtidos, optou-se por preparar os precursores para o crescimento por fusão de zona com laser por reacção de estado sólido, onde as perdas dielétricas são inferiores. Também do ponto de vista de uma futura aplicação tecnológica destes materiais, a opção por este método de preparação é mais interessante atendendo aos custos das matérias-primas, ao tempo requerido para a preparação dos pós e à complexidade do processo de preparação, os quais são todos francamente superiores no método de Pechini, o que constitui uma grande desvantagem.

Neste trabalho foi possível crescer fibras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_{12}$ pela técnica de fusão de zona com laser, não obstante algumas das dificuldades encontradas durante o processo de crescimento. As fibras de CCTO crescidas por LFZ à maior velocidade (50mm/h) revelam a presença de quatro fases secundárias (Cu_2O , CaTiO_3 , Cu_3TiO_4 e TiO_2), diminuindo o número e a quantidade destas fases com a diminuição da velocidade de crescimento. Simultaneamente observa-se um aumento do tamanho dos cristais. O mesmo tipo de comportamento é observado nas fibras de CCTMnO. As fibras crescidas a menor velocidade (5mm/h), apresentam uma estrutura quase monofásica com um crescimento preferencial dos cristais da matriz ao longo do eixo da fibra. A análise de EDS às fibras de CCTMnO evidencia que o Mn se encontra presente na matriz da amostra. Além disso, a fibra CCTMnO_5 apresenta um valor ligeiramente superior de parâmetro de rede, em comparação às restantes fibras, suspeitando-se assim, que a incorporação de Mn na rede foi superior para esta fibra.

Os valores obtidos de componente real e imaginária da permitividade complexa são significativamente maiores que os obtidos nas pastilhas preparadas a partir do pó sintetizado pelo mesmo método. Este resultado foi observado para ambos os compostos estudados, o que comprova a melhor qualidade intrínseca das fibras crescidas por LFZ. No caso do CCTO observa-se um aumento dos valores da permitividade complexa, assim como das suas perdas, com a diminuição da velocidade de crescimento, observando-se o inverso nas fibras de CCTMnO.

Os parâmetros de relaxação calculados a partir da função de Cole-Cole à temperatura ambiente mostram que a força eléctrica, para as fibras crescidas por LFZ, é muito superior às amostras cerâmicas presentes na literatura e que os valores do ângulo de descentragem (Φ) são próximos de zero confirmando uma maior homogeneidade destas amostras.

As representações de Nyquist permitem observar a presença de três semicírculos referentes ao comportamento do grão, fronteiras de grão ou qualquer outro tipo de barreira interna e à interface amostra/eléctrodo, para ambos os compostos. Os valores obtidos comprovam que as fibras dopadas com Mn têm uma resistência eléctrica maior (quase uma ordem de grandeza) quando comparadas com as fibras de CCTO crescida à mesma velocidade.

Os valores das energias de activação ac calculados não diferem significativamente entre si, no entanto as fibras CCTMnO apresentam valores ligeiramente inferiores. As energias de activação dc, que foram calculadas através dos valores da condutividade dc, são superiores às ac, devido ao facto dos portadores de carga serem mais facilmente deslocados por aplicação de uma tensão ac do que dc.

As medidas da condutividade dc permitem concluir que, no caso das fibras de CCTO, a condutividade aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento, ocorrendo o inverso para as fibras de CCTMnO. A fibra CCTMnO_5 evidencia um comportamento óhmico estando este relacionado com a microestrutura da amostra e o facto da presença do Mn diminuir a barreira de potencial descrita no modelo IBLC e assim alterar o comportamento não linear da amostra.

6.3 Trabalho futuro

Os resultados obtidos nesta dissertação permitiram concluir que a substituição do Mn por Ti na rede do CCTO tem consequências efectivas nas propriedades físicas deste material dieléctrico. Contudo, é necessário aprofundar mais este estudo para compreender melhor o comportamento dos dois sistemas para as várias velocidades de crescimento. Desta forma sugere-se que num trabalho futuro se cresçam fibras dos dois sistemas a velocidades inferiores, com o intuito de obter uma fibra monofásica e monocristalina. Para assim se poder avaliar melhor o efeito das presenças quer de fronteiras de grão quer fases secundárias nas fronteiras de grão. No caso do sistema CCTMnO também será interessante crescer fibras com velocidades superiores para tentar encontrar o valor máximo da constante dieléctrica, já que neste sistema ϵ' aumentava com a velocidade decrescimento das fibras.

Um outro estudo que seria interessante fazer é o de analisar o comportamento deste materiais mas com diferentes percentagens de Mn, na tentativa de obter um material com constante dieléctrica elevada mas com um valor de perdas dieléctricas que permita as aplicações tecnológicas tão desejadas para este material e que têm sido limitadas exactamente pelas elevadas perdas dieléctricas.

Com esse mesmo objectivo, poder-se-á pensar em fazer fibras de CCTO com outro tipo de substituição.

Utilizar outro metal na obtenção dos eléctrodos como é o caso da platina (Pt) e a prata (Ag) (Yang 2005).

Estudos realizados noutros sistemas materiais mas onde se utilizou a mesma técnica de crescimento, a fusão de zona com laser, permitiram constatar que um recrescimento das fibras conduz a amostras de muito melhor qualidade cristalina, pois reduz-se significativamente a quantidade quer de segundas fases quer de defeitos estruturais. Este recrescimento consiste numa segunda passagem pelo laser, podendo ser considerado um tratamento térmico mas de uma forma mais efectiva, já que há novamente fusão do material. Como consequências as propriedades físicas foram significativamente melhoradas, nomeadamente as propriedades mecânicas e a densidade de corrente crítica. Por analogia, poder-se-á fazer um estudo semelhante com o objectivo de melhorar as propriedades dieléctricas do CCTO. Esta metodologia pode ser utilizada em paralelo a tratamento térmicos convencionais a várias temperaturas, tempos e atmosferas de tratamento.

Referências Bibliográficas

- Agilent 2008 A. Technologies Agilent 4294A. (2008) Precision Impedance Analyzer: Data Sheet.
- Almeida 2004 A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, et al. (2004). "Dielectric properties of BaTiO₃ (BTO)-CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range." *Materials Science and Engineering B* **111**: 113-123.
- Amaral 2010 F. Amaral, (2010). "Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO" - Tese de doutoramento. Departamento de Física da Universidade de Aveiro.
- Amaral 2011 F. Amaral, L. C. Costa, et al. (2011). "Colossal dielectric constant of poly- and single-crystalline CaCu₃Ti₄O₁₂ fibres grown by the laser floating zone technique." *Acta Materialia* **59**(1): 102-111.
- Barshoukov 2005 E. Barshoukov, and J. R. Macdonald, Eds. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.
- Bender 2005 B. A. Bender, and M. J. Pan (2005). "The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂." *Materials Science and Engineering B* **117**(3): 339-347.
- Cai 2007 J.Cai, Y. Lin, et al. (2007). "Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic." *Applied Physics Letters* **91**.
- Carrasco 2007 M. F. Carrasco, (2007). "Supercondutores Crescidos por Fusão de Zona com Laser Assistida com Corrente Eléctrica."- Tese de doutoramento. Departamento de Física da Universidade de Aveiro.
- Carreño 2002 N. L. V. Carreño, E. R. Leite, et al (2002) "Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂" *Química Nova* **25**: 935-942
- Chand 2008 N. Chand, and A. Nigrawal (2008). *Investigations on dc conductivity behaviour of milled carbon fibre reinforced epoxy graded composites*, Chemistry and Materials Science.
- Chiodelli 2004 M. V. Chiodelli G., B. M. Capsoni D., et al. (2004). "Electric and dielectric properties of pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ perovskite materials." *Solid State Communications* **132**(3-4): 241-246.
- Chunhong 2010 M.U. Chunhong, H Zhang., et al. (2010). "Rare earth doped CaCu₃Ti₄O₁₂ electronic ceramics for high frequency applications." *Journal of rare earths* **28**: 43.
- Cole 1941 K. S.Cole, and C. R.H., Eds. (1941). *Journal of Chemical Physics*.
- Costa 2005 Costa, F. M., M. F. Carrasco, et al. (2005). *High Tc Superconducting Fibers Processed By Convencional and Electrical Assisted Laser Floating Zone*, Nova Science Publishers, Inc.
- Graça 2001 M. P. F. Graça (2001). *Preparação e estudo de propriedades de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO₃*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro.
- Graça 2003 M. P. F. Graça, M. A. Valente, et al. (2003). "Electrical properties of lithium niobium silicate glasses." *journal of Non-Crystalline*

- Solids **325**: 267-274.
- Jenkins 1970 R. Jenkins, R. and J. L. Vries (1970). *Practical X-ray Spectrometry*, Macmillan
- Krohns 2007 L. P. Krohns S. (2007). "Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$." *Applied Physics Letters* **91**.
- Kobayashi 2003 I. T. W. Kobayashi, (2003). "Unusual impurity effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$." *Physica B*.
- Li 2004 S. M. A. Li J., Rosenfeld H.D., Jones C.Y., Toby B.H., Sleight A.W. (2004). "Clues to the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the Defect Structure of " $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ "." *Chemistry of Materials* **16**.
- Makcharoen 2009 J. T.W. Makcharoen, P. Thavornyutikarn, D.P. Cann, T. Tukasiri (2009). "Dielectric properties and microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ceramics." *Advanced Materials and Nanotechnology*.
- Pechini 1967 M. P. Pechini, (1967). "Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors." U.S.P. Office
- Prashka 2007 B.S. Prashka, K. B. R. V. (2007). "Effect of the addition of B_2O_3 and $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses on the microstructure and dielectric properties of giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$." *Journal of Solid State Chemistry*.
- Reimei 1998 L. Reimei (1998). *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer.
- Rubinger 2007 C. P. L. Rubinger and L.C. Costa (2007). "Building a resonant cavity for the measurement of microwave dielectric permittivity of high loss materials." *Microwave and Optical Technology Letters* **49**.
- Rudolph 1999 F. T. Rudolph P., (1999). "Fiber Crystal Growth From the Melt." *Crystal Research Technology*.
- Sakamaki 2010 R. Sakamaki, B. Cheng, et al. (2010). "Preparation of TiO_2 enriched $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{3.9}\text{O}_{12}$ ceramics and their dielectric properties." *Journal of the European Ceramic Society* **30**: 95-99
- Sinclair 2002 D.C. Sinclair, T. B. A., F.D. Morrison, A.R. West (2002). " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor." *Applied Physics Letters* **80**.
- Smith 2009 A. E. Smith, T. G. Calvarese, et al. (2009). "An anion substitution route to low loss colossal dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$." *Journal of Solid State Chemistry* **182**: 409-411.
- Subramanian 2000 M. A. Subramanian, D. L., N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight (2000). "High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{TiFeO}_{12}$ Phases." *Journal of Solid State Chemistry* **151**.
- Subramanian 2002 M. A. Subramanian and A. W. Sleight (2002). " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy." *Solid State Sciences* **4**: 347-351.
- Vogel 1989 E. Vogel, (1989). "Glasses as Nonlinear Photonic Materials." *Journal of the American Ceramic Society* **72**: 719-724.
- Wang 2008 C.M. Wang, K.-S. Kao, et al. (2008). "Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**(2-3): 608-610.

- Wang 2010 C.-M. Wang, , S.-Y. Lin, et al. (2010). "Microstructural and electrical properties of $\text{CaTiO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics." *Journal of Alloys and Compounds* **491**(1-2): 423-430.
- Yang 2005 J. Yang, M. Shen, et al. (2005). "The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic." *Materials Letters* **59**(29-30): 3990-3993.